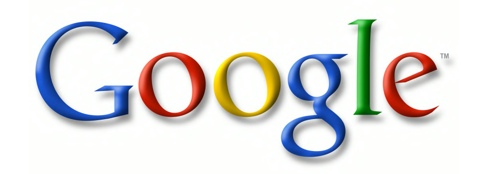
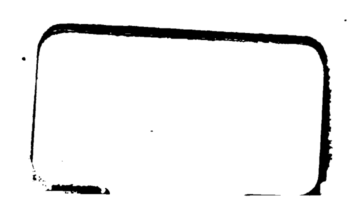



BIOCHEM.
LIBRARY


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

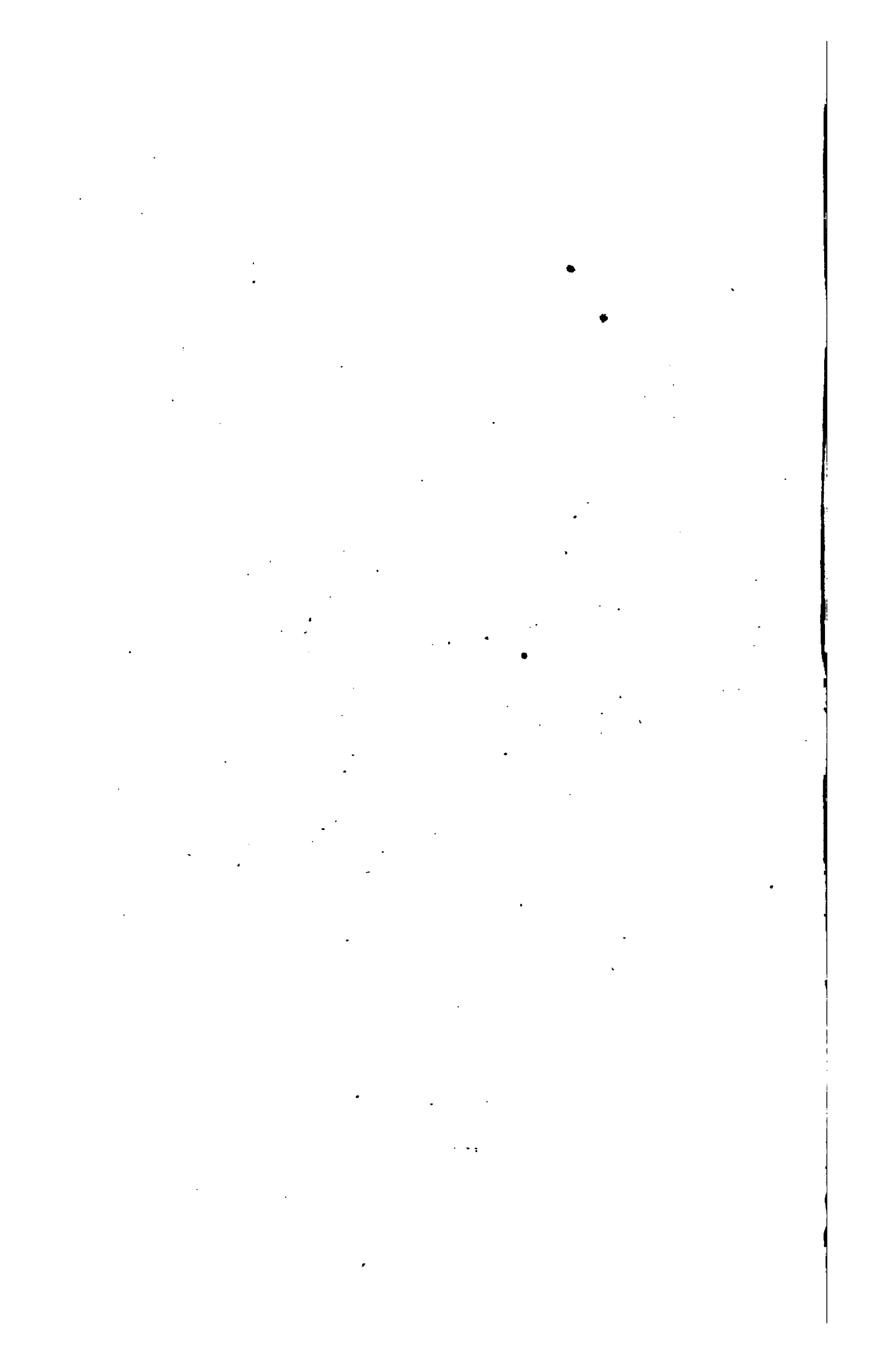
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXIII.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1865.



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LVII.

(MIT ZWEI FIGURENTAFELN.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1865.

Inhaltsanzeige des CXXXIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIII. Bandes erstes Heft.

Ueber Benzophenon und einige Derivate desselben;

von *Ed. Linnemann*,

Assistenten an dem chemischen Laboratorium der Universität zu Lemberg.

I. *Benzophenon und dessen Verhalten gegen Brom.*

Das Benzophenon ist im krystallisirten Zustande zuerst von Chancel *) dargestellt worden. Bei der Darstellung des zu nachfolgenden Versuchen verwendeten Benzophenons wurde folgender Weg eingeschlagen. Zwei und ein halbes Pfund wasserfreier benzoësaurer Kalk wurden mit einem Viertelpfund Aetzkalk gemischt, und je ein Sechstel dieses Gemisches in einer mit Thon beschlagenen Glasretorte der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillat wurde zunächst im Wasserbad vom Benzol befreit und die Destillation alsdann über freiem Feuer fortgeführt, wobei zuletzt eine nicht unbeträchtliche Menge eines dunkel gefärbten Harzes zurückblieb. Da selbst nach mehrmals wiederholter Destillation, wobei das zwischen 290 und 320° Uebergehende besonders abgeschieden wurde, es nicht gelingen wollte, das Destillat selbst unter Anwendung starker Abkühlung zum

*) Diese Annalen LXXII, 279.

Erstarren zu bringen, so mufste eine abermalige Reinigung vorgenommen werden. Es war dabei hauptsächlich auf die Entfernung flüchtigerer Substanzen, wie Benzol und Bittermandelöl, welche das rohe Benzophenon verunreinigen, abgesehen. Durch die auf 290° erwärmte Flüssigkeit wurde während mehrerer Stunden ein Luftstrom geleitet, welcher eine nicht unbeträchtliche Menge flüchtigerer Bestandtheile mit fortführte. Hierbei bräunte sich die Flüssigkeit so stark, dafs eine abermalige Destillation nothwendig wurde, und es ergab sich, dafs durch die Einwirkung der Luft von Neuem eine beträchtliche Menge Harzes gebildet worden, welches bei der Destillation zurückblieb; das Destillat aber fing schon nach kurzer Zeit an zu erstarren. Man erhielt so einen Brei von Krystallen, die von einer gelb gefärbten, öligen Flüssigkeit durchdrungen waren. Nachdem durch Pressen zwischen Papier das anhaftende Oel entfernt worden, wurde das Benzophenon durch Umkrystallisiren aus einer heifs übersättigten Weingeistlösung rein erhalten. Die Menge des so gewonnenen Benzophenons betrug 145 Grm., die Menge des neben dem Benzophenon gebildeten Benzols 283 Grm. Die ganze Menge des Benzols zeigte den Siedepunkt 80°.

Bei einer zweiten Darstellung des Benzophenons wurden 2030 Grm. (3 Pfund 20 Loth) wasserfreier benzoësaurer Kalk (und 203 Grm. Aetzkalk) in vier Antheilen destillirt. Das Gewicht des Destillates betrug 1040 Grm., wovon 140 Grm. auf bei der Destillation gebildetes Wasser kamen. Die vom Wasser abgehobene Flüssigkeit wurde über freiem Feuer der Destillation unterworfen und hierbei das zwischen 280 und 330° Uebergehende besonders aufgefangen. In das Destillat wurden einige Krystalle des früher dargestellten Benzophenons eingeworfen, worauf dasselbe sofort zu erstarren anfing. Das Gewicht des nach wiederholtem Abpressen von der stark gelb gefärbten, öligen Mutterlauge befreiten,

fast farblosen Benzophenons betrug 240 Grm. Die Menge des bei der zweiten Operation erhaltenen Benzols betrug 420 Grm. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wurde das Benzophenon rein erhalten.

Die Gewichtsmengen des bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kalkes entstehenden Benzophenons und Benzols verhalten sich nach den beiden hier angegebenen Bestimmungen nahezu wie 1 : 2.

Das „Benzophenon" ist im reinen Zustande vollkommen farblos. Aus verdunstender weingeistiger Lösung erhalten, stellt es eine schneeweifse Krystallmasse dar, die aus langen dünnen Nadeln gebildet wird. Das Benzophenon besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsbestreben, und läfst sich in einzelnen grofsen Krystallen beim allmäligen Erkalten geschmolzener Massen und beim allmäligen Erkalten einer heifs übersättigten Weingeistlösung in prismatischen, glasglänzenden Krystallen gewinnen. Die Dicke solcher Krystalle, welche gewöhnlich ziemlich spröde sind und leicht brechen, wurde in einzelnen Fällen zu 3 bis 4 MM. gemessen, und die Länge erstreckt sich oft über das Vierfache hinaus.

Herr Professor Dr. A. Handel, welcher diese Krystalle untersucht hat, war so freundlich, mir folgende Angaben zukommen zu lassen, um dieselben hier einschalten zu können :

„Benzophenon : Krystallsystem : rhombisch, Axenverhältnifs = 1 : 0,8496 : 0,6535. Die Krystalle bilden rhombische Prismen, (p), (∞ P), (110), mit Kantenwinkeln von 80°42′ und 99°18′, deren Enden begrenzt sind durch ein Makrodoma (r), ($\bar{P}\infty$), (011), zwei Brachydomen : (q), ($\breve{P}\infty$), (101), und (q_2) ($^1/_2\,\breve{P}\infty$), (201), dann der Grundpyramide : (o), (P), (111), und der basischen Endfläche : (c), (0 P), (001); doch sind diese Begrenzungsflächen meist unregelmäfsig entwickelt, am Häufigsten sind die Flächen r und q vorherrschend. Die Projec-

tionen der Krystalle auf die Basis der Prismen zeigen Fig. 1 und 2 auf Tafel I".

Die Analyse des zweimal aus Weingeist umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Benzophenons ergab Zahlen, welche übereinstimmen mit den früher von Chancel mitgetheilten.

1) 0,3530 Grm. gaben 1,1078 CO_2 und 0,1830 HO.

2) 0,2985 Grm. gaben 0,9375 CO_2 und 0,1507 HO.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O$			Gefunden 1)	Gefunden 2)
C_{13}	156	85,72	85,58	85,64
H_{10}	10	5,49	5,75	5,60
O	16	8,79	—	—
	182.			

Das Benzophenon schmilzt bei 48 bis 48°,5. Es siedet unter 0,741 MM. Quecksilberdruck bei 295° *).

Die Dampfdichtebestimmung des Benzophenons, welche in einem Quecksilber-Dampfbad ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat :

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	= 16,5165 Grm.
Temperatur während dieser Wägung	= 20°.
Barometerstand während dieser Wägung	= 738,5 MM.
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons	= 16,8325 Grm.
Barometerstand während des Zuschmelzens	= 738 MM.
Capacität des Ballons (Der Ballon fafste 7896,2 Grm. Quecksilber von 20°)	= 139,9 CC.
In dem Ballon zurückgebliebene Luft	= 0,4 CC.

Mit Vernachlässigung der im Ballon zurückgebliebenen Luft findet man die Dampfdichte aus diesen Daten berechnet zu 6,22. Die aus dem Moleculargewichte auf Luft berechnete Dampfdichte des Benzophenons ergiebt sich zu 6,28. Die Molecularformel des Benzophenons ist demnach : $C_{13}H_{10}O$.

*) Chancel giebt den Schmelzpunkt zu 46°, den Siedepunkt zu 315° an. Vgl. diese Annalen LXXII, 279.

Verhalten des Benzophenons gegen Brom. — Ohne Austritt von Bromwasserstoff vermag sich das Brom mit dem Benzophenon nicht zu vereinigen. Bei niederer Temperatur wirken beide Körper gar nicht auf einander ein, bei 150° verschwindet jedoch das Brom leicht. Die Darstellung des gebromten Benzophenons wurde in zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen, von denen eine jede 5 Grm. Benzophenon und 20 Grm. Brom enthielt. Nach beendeter Reaction und nach dem Oeffnen der Röhren verjagt man durch die Wärme eines Wasserbades die letzten Spuren von Bromwasserstoff und Brom, welche beide fast vollständig beim Oeffnen der Röhren entweichen. Der schwach gelb gefärbte Syrup erstarrt nach einiger Zeit zu einer fast festen Masse. Löst man diese in kochendem Weingeist auf, so sondert sich nach dem Erkalten am Boden des Gefäfses ein mehr oder weniger erstarrtes Oel ab, an den Wänden des Gefäfses aber hat sich eine schneeweifse, sehr zarte Krystallisation abgesetzt. Diese wurde sorgfältig herausgenommen und noch viermal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Der ölige Körper wurde nicht näher untersucht.

Nach dem Umkrystallisiren erhält man eine aus mikroscopischen Nadeln bestehende, schneeweifse, seideglänzende Masse. Unter dem Mikroscop erweist sie sich als vollständig gleichmäfsig. Zwei Brombestimmungen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen :

1) 0,6270 Grm. gaben 0,7690 AgBr und 0,0090 Ag.

2) 0,3868 Grm. gaben 0,4665 AgBr und 0,0115 Ag.

In Procenten : 1) 53,23 und 2) 53,51 pC. Brom.

Die Rechnung verlangt für : $C_{13}H_7Br_3O$, d. i. dreifachgebromtes Benzophenon, 57,26 pC. Br. Von der Voraussetzung ausgehend, dafs das analysirte Product noch etwas von jenem öligen Nebenproduct oder Benzophenon enthalten könne, wurde die Substanz nochmals aus Benzin krystallisirt,

in welchem beide genannten Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr löslich sind. Die Analyse ergab :

1) 0,3963 Grm. gaben 0,4535 AgBr und 0,0188 Ag.

2) 0,3375 Grm. gaben 0,3985 AgBr und 0,0098 Ag.

3) 0,4220 Grm. gaben 0,6408 CO_2 und 0,0795 HO.

Berechnet für $ϴ_{26}H_{15}Br_5ϴ_2$			Gefunden		
$ϴ_{26}$	312	41,10	C	41,39	—
H_{15}	15	1,97	H	2,08	—
Br_5	400	52,70	Br	52,18	52,23
$ϴ_2$	32	4,21			
	759.				

Die Substanz leitet sich also von 2 Moleculen Benzophenon ab. Sie schmilzt bei 125°. Sie läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren und liefert mit Natriumamalgam behandelt ein Oel, welches bromfrei ist, jedoch nicht näher untersucht wurde.

II. *Benzhydrol.*

Nach früheren Mittheilungen *) entsteht beim Behandeln des Benzophenons mit Natriumamalgam unter Wasserstoffaufnahme aus dem Benzophenon ein eigenthümlicher Körper, welchen ich mit dem Namen „Benzhydrol" bezeichnet habe. Das Nachfolgende enthält eine eingehendere Untersuchung dieser Substanz.

Zur Darstellung des Benzhydrols übergiefst man 1 Gewichtstheil krystallisirten Benzophenons mit 10 Gewichtstheilen Weingeist, und löst ersteres, nachdem man 1 Volumtheil Wasser hinzugefügt hat, unter gelindem Erwärmen auf. In diese Lösung giebt man nun nach und nach so lange festes Natriumamalgam, bis sich eine syrupdicke Flüssigkeit gebildet hat und das Amalgam nur noch langsam Wasserstoffgas aus

*) Diese Annalen CXXV, 229.

derselben entwickelt. Die vom Amalgam abgegossene Flüssigkeit wird im Wasserbad vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, und das hierbei sich abscheidende Benzhydrol durch Auflösen in Aether, Krystallisiren aus Weingeist und Benzol rein erhalten. In den meisten Fällen wird eine abermalige Behandlung des durch Wasser gefällten Benzhydrols mit Natriumamalgam nothwendig sein, nach welcher zweiten Behandlung man dann erst die Reinigung mit Aether, Weingeist und Benzol vornimmt. Aus 100 Thl. Benzophenon erhält man im Durchschnitt 60 Thl. reines Benzhydrol.

Ich habe die früher mitgetheilten Analysen des Benzhydrols mit der Bemerkung begleitet, dafs die Verbrennung dieser Substanz ganz besondere Schwierigkeiten bietet. Die verhältnifsmäfsig grofse Anzahl der damals ausgeführten Analysen gab nur ein wenig übereinstimmendes Resultat. Die procentische Zusammensetzung des Benzhydrols ist den einzelnen damals ausgeführten Analysen nach folgende.

Die Analysen 1 bis 4 waren mit aus Benzol, die Analysen 5 bis 11 mit aus Aether krystallisirter Substanz ausgeführt :

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
83,92	75,70	84,56	83,93	83,89	84,31	81,00	83,99	77,73	83,71	83,61.
7,66	6,90	7,00	7,92	7,80	6,81	7,63	7,40	7,40	6,98	7,63.

Bei Betrachtung dieser Zahlen ergiebt sich eine gewisse Berechtigung, die Analysen 1, 4, 5 und 11, wie ich diefs auch früher gethan, zu Herleitung der Formel des Benzhydrols zu benutzen, und die Wahl dieser vier Analysen wurde noch sehr unterstützt durch die eine vom benzoësauren Benzhydroläther ausgeführte Analyse, deren Resultat mit diesen Ziffern sehr gut übereinstimmte. Eine neue Reihe von Elementaranalysen zeigt jedoch mit Bestimmtheit, dafs die Uebereinstimmung der erwähnten Analysen auf einer Zu-

fälligkeit beruht. Die procentische Zusammensetzung des Benzhydrols ist den einzelnen neuerdings ausgeführten Analysen nach folgende :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
83,01	81,02	84,65	84,20	84,47	83,40	82,23	84,56	83,97	84,68	82,90	84,09.
6,99	7,29	6,58	7,02	6,64	7,29	7,63	6,86	6,89	6,64	7,91	6,66.

Die Analysen 3 und 6, und III, IV, V, VIII, X und XII, welche ich zur Ableitung der Formel des Benzhydrols benutze, sind aus folgenden Daten gewonnen :

3.	0,2086	Grm.	gaben	0,6469	CO_2	und	0,1315 HO.
6.	0,1840	„	„	0,5689	„	„	0,1128 „
III.	0,2405	„	„	0,7462	„	„	0,1425 „
IV.	0,4390	„	„	1,3555	„	„	0,2775 „
V.	0,2665	„	„	0,8255	„	„	0,1595 „
VIII.	0,2080	„	„	0,6450	„	„	0,1285 „
X.	0,2185	„	„	0,6785	„	„	0,1305 „
XII.	0,3335	„	„	1,0285	„	„	0,2010 „

berechnet für $C_{13}H_{12}O$				gefunden C	H
C_{13}	156	84,78	3.	84,56	7,00
H_{12}	12	6,52	6.	84,31	6,81
O	16	8,69	III.	84,65	6,58
	184		IV.	84,20	7,02
			V.	84,47	6,64
			VIII.	84,56	6,86
			X.	84,68	6,64
			XII.	84,09	6,66.

Das „Benzhydrol“, aus Weingeist, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt, stellt eine seideglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Masse dar. Es wollte nicht gelingen, gröfsere, deutlich ausgebildete Krystalle dieser Substanz zu erhalten. In genannten Lösungsmitteln ist das Benzhydrol schon bei mittlerer Temperatur leicht löslich; auch in Wasser löst es sich etwas auf, und zwar erfordert 1 Th. Benzhydrol etwa 2000 Th. Wasser von 20° zur Lösung. Reichlicher löst sich das Benzhydrol in alkalischen Flüssig-

keiten; aus einer concentrirten Aetzkalilösung in Wasser, welche mit Benzhydrol gesättigt wurde, fällt auf Zusatz von Wasser oder beim Neutralisiren mit irgend einer Säure das Benzhydrol krystallinisch aus.

Der Schmelzpunkt des Benzhydrols liegt bei 67°,5 bis 68. Geschmolzen bleibt es oft lange noch flüssig, und in einem Falle wurde beobachtet, dafs es erst erstarrte, als die Temperatur des umgebenden Mittels schon auf 30° herabgesunken war. Kühlt man geschmolzenes Benzhydrol rasch auf 0° ab, so erstarrt es zu einer durchsichtigen, farblosen, glasartigen Masse, die mit der Zeit allmälig undurchsichtig, weifs und wieder krystallinisch wird. Diese Umwandlung findet stets sogleich statt, wenn man die Masse mit einer Nadel berührt oder sie gelinde erwärmt. Das Benzhydrol siedet ohne Bräunung unter 0,748 Mtr. Quecksilberdruck, bei 297° bis 298°.

Unterwirft man gröfsere Mengen von Benzhydrol der Destillation, so beobachtet man das Auftreten von Wasser. Dieses rührt nicht etwa von zufällig eingeschlossenem Wasser her, denn wenn man das Destillat trocknet und von Neuem destillirt, so entwickelt sich abermals Wasser. Das Benzhydrol erleidet in der That bei der Destillation unter Bildung von Wasser eine Zersetzung, indem gleichzeitig eine über 300° siedende, in kaltem Weingeist schwer lösliche Substanz entsteht, nämlich der Benzhydroläther.

Das Benzhydrol zeigt in seinem chemischen Verhalten viele Eigenschaften eines einatomigen Alkohols. Von den eigentlichen Alkoholen unterscheidet es sich jedoch vor Allem darin, dafs es unter Einflufs von Oxydationsmitteln nicht wie die normalen Alkohole ein Aldehyd liefert, welches bei fortgesetzter Einwirkung jener Agentien in die zugehörige Säure übergeht, sondern dafs es in diesem Falle einfach wieder in Benzophenon zurückgeführt wird.

Verhalten des Benzhydrols gegen Salpetersäure. — Das Benzhydrol löst sich in rauchender Salpetersäure leicht auf. Nach kurzer Zeit macht sich eine lebhafte blutrothe Farbe bemerklich, es tritt Erwärmung ein, und dann folgt eine stürmische Entwickelung von Gas. Die Lösung wurde unter Zusatz von Salpetersäure so lange gekocht, bis sich keine gefärbten Dämpfe mehr entwickelten, mit Wasser verdünnt, das sich abscheidende Oel mit Wasser gewaschen, in kochendem Weingeist gelöst und mit der Hälfte des Volumens Aether versetzt. Beim Verdunsten scheidet sich eine leichte, fein krystallinische Masse aus. Nach mehrmals wiederholter Umkrystallisation aus kochendem Weingeist erhält man feine, schwach chamois gefärbte Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 129°, wird aber schon bei 124° weich. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet. Eine nach Simpson ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat :

Genommen : 0,4698 Grm. Substanz.

Oberes Quecksilberniveau (in der Mefsröhre)	= 249 MM.
Unteres Quecksilberniveau	= 540,5 MM.
Temperatur während der Messung	= 20°
Barometerstand während der Messung	= 738,5 MM.
Corrigirtes Volumen	= 269,14
Werth eines corrigirten Theilstriches in CC.	= 0,2783 CC.
Gefundener N	= 0,04948 Grm.

Berechnet auf Binitrobenzophenon $C_{13}H_8(NO_2)_2O$			Gefunden
C_{13}	156	57,35	—
H_8	8	2,94	—
N_2	28	10,34	10,53 pC.
O_5	80	29,41	—
	272.		

Die Salpetersäure verwandelt das Benzhydrol also zunächst in Benzophenon, während dieses dann nitrirt wird.

Verhalten des Benzhydrols gegen Chromsäure. — Wird „Benzhydrol“ in der Wärme mit einer verdünnten Chrom-

säurelösung behandelt, so geht es in „Benzophenon" über. Das Benzhydrol wurde längere Zeit mit einer verdünnten Chromsäurelösung gekocht, indem man das Verdampfende verdichtet wieder zurückfliefsen liefs. Das auf der Oberfläche schwimmende Oel, welches bald erstarrte, wurde mit Wasser gewaschen, zweimal aus kochendem Weingeist umkrystallisirt und zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt wurde bei 48° gefunden.

0,2755 Grm. gaben 0,8633 Grm. CO_2 und 0,1445 Grm. HO.

	berechnet für $Ꞓ_{13}H_{10}Ꝋ$	gefunden
C	85,72	85,45
H	5,49	5,82.

Das Benzhydrol verhält sich also sowohl seiner Entstehung nach, wie in seinem Verhalten gegen Chromsäure genau wie der Isopropylalkohol *) :

Aceton		Isopropylalkohol	Isopropylalkohol		Aceton
$Ꞓ_3H_6Ꝋ + H_2$	=	$Ꞓ_3H_8Ꝋ$;	$Ꞓ_3H_8Ꝋ + Ꝋ$	=	$Ꞓ_3H_6Ꝋ + H_2Ꝋ$.
Benzophenon		Benzhydrol	Benzhydrol		Benzophenon
$Ꞓ_{13}H_{10}Ꝋ + H_2$	=	$Ꞓ_{13}H_{12}Ꝋ$;	$Ꞓ_{13}H_{12}Ꝋ + Ꝋ$	=	$Ꞓ_{13}H_{10}Ꝋ + H_2Ꝋ$.

Verhalten des Benzhydrols gegen Brom. — Auch in dem Verhalten gegen Brom zeigt der Benzhydrolalkohol eine auffallende Verschiedenheit mit den normalen Alkoholen. Es entsteht hier nämlich sehr leicht „zweifach-gebromtes Benzhydrol." Für den Isopropylalkohol, der so viel Analogie mit dem Benzhydrol hat, habe ich bis jetzt wenigstens ein ähnliches Verhalten in so weit beobachtet, als derselbe schon bei Wasserbadwärme mit Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein unzersetzt flüchtiges, angenehm riechendes Substitutionsproduct liefert, das wahrscheinlich nichts anderes ist als Dibromhydrin.

---

*) Friedel, Umwandlung des Acetons in Isopropylalkohol Siehe diese Annalen CXXIV, 324. Und die umgekehrte Reaction : Rép. chim. pure V, 247 (vergl. diese Annalen CXXIX, 125; *d. R.*).

Ich möchte hier noch daran erinnern, dafs das Benzophenon mit Brom gegen alle Erwartung kein Bibrombenzhydrol liefert, sondern dafs hier ein Product entsteht, welches sich nicht einmal in einfacher Weise vom Benzophenon ableitete, wie ich diefs in den vorhergehenden Zeilen gezeigt habe.

Das Bibrombenzhydrol wird erhalten, wenn man 10 Th. Benzhydrol mit 1 Th. Brom in geschlossenen Röhren auf 200° erwärmt. Das Brom verschwindet rasch, beim Oeffnen der Röhren entweicht eine grofse Menge Bromwasserstoffgas, und der vorher flüssige Röhreninhalt wird fest. Durch Schmelzen der in den Röhren erstarrten Massen, durch Erhitzen derselben bis zur vollständigen Entfernung der Bromwasserstoffsäure und durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist wird die Substanz rein erhalten. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.

1) 0,3077 Grm. gaben 0,3260 BrAg und 0,0085 Ag.

2) 0,2598 Grm. gaben 0,2870 BrAg *).

3) 0,4402 Grm. gaben 0,7340 CO_2 und 0,1225 HO.

berechnet $C_{13}H_{10}Br_2O$			gefunden	
C_{13}	156	45,61	45,47	—
H_{10}	10	2,92	3,07	—
Br_2	160	46,78	47,09	47,05
O	16	4,67	—	—
	342.			

Das Bibrombenzhydrol stellt aus Weingeist krystallisirt eine leichte flimmernde weifse Masse dar, die mit der Loupe betrachtet aus kleinen nadelförmigen Krystallen besteht. Es schmilzt bei 163°, wird aber schon gegen 158° weich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verkohlt es unter Bromwasser-

*) Das durch das verbrennende Filter reducirte Silber ist bei dieser Bestimmung mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure wieder in Bromsilber übergeführt.

stoffaustritt. Die alkoholische Lösung des Bibrombenzhydrols wird weder von frisch gefälltem Silberoxyd noch von Kali verändert, auch selbst beim Kochen tritt kein Brom aus. Beim Schmelzen mit Kalihydrat findet eine weitergehende Zersetzung statt, bei der der Geruch nach Benzol bemerklich wird.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht das gebromte Benzhydrol leicht und vollständig in Benzhydrol über, indem das Brom durch Wasserstoff resubstituirt wird.

Die Aetherarten des Benzhydrols. — Im Vorhergehenden habe ich zunächst diejenigen Eigenschaften des Benzhydrolalkohols hervorgehoben, die ihn von den normalen Alkoholen unterscheiden. Das Benzhydrol hat jedoch auf der anderen Seite die Eigenschaft mit den normalen Alkoholen gemein, dafs er wie diese leicht Aetherarten bildet. — Die Aether des Benzhydrols entstehen mit aufserordentlicher Leichtigkeit. So entsteht der eigentliche Aether, der Benzhydroläther, durch einfache Destillation des Benzhydrolalkohols, — so bilden sich die gemischten Aether des Benzhydrols und Methyl- oder Aethylalkohols schon bei mittlerer Temperatur, wenn man die Lösung des Benzhydrols in einem dieser Alkohole mit Schwefelsäure versetzt; so findet endlich die Bildung der zusammengesetzten Aether des Benzhydrols und der Essigsäure, Benzoësäure oder Bernsteinsäure durch einfaches Zusammenschmelzen der Säuren mit dem Alkohol statt.

Es mufs hier besonders hervorgehoben werden, dafs es bis jetzt nicht gelang, das Chlorür oder Jodür des Alkohols darzustellen. Dreifach-Chlorphosphor wirkt zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft unter Salzsäureentwickelung auf Benzhydrol ein, es entsteht jedoch hierbei kein chlorhaltiges Product, sondern die Wirkung des Chlorphosphors beschränkt sich einfach auf eine Wasserentziehung, indem Benzhydroläther entsteht. Aehnlich ist das Verhalten des

silberdruck bei 315°. Die übergehende zähe Flüssigkeit löst sich beim Uebergiefsen mit kaltem Weingeist auf, wenige Augenblicke darauf aber fällt das Gelöste wieder fein krystallinisch aus. Diese Erscheinung tritt immer dann auf, wenn das Destillat so beschaffen ist, dafs es nach einiger Zeit erstarrt; dieses ist aber nicht immer der Fall und dann löst sich das Destillat in kaltem Weingeist nicht und fällt, in kochendem Weingeist gelöst, beim Erkalten als Flüssigkeit wieder aus. — Der Benzhydroläther löst sich in rauchender Salpetersäure auf und wird beim Erwärmen lebhaft angegriffen, indem eine stickstoffhaltige Substanz entsteht. Hat man krystallisirten Benzhydroläther angewendet, so erhält man ein weifses, in kochendem Weingeist, Aether und Benzol unlösliches Pulver; hat man hingegen den eben erwähnten, bei der Destillation des festen Aethers sich manchmal bildenden flüssigen Benzhydroläther verwendet, so erhält man eine stickstoffhaltige Flüssigkeit. Weder von dem einen noch von dem anderen Producte wurde die Zusammensetzung ermittelt. — Der Benzhydroläther löst sich bei gelindem Erwärmen in englischer Schwefelsäure auf, aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Wasser Nichts aus; aber auch das hier sich Bildende wurde nicht näher untersucht, da mehrere Versuche, krystallisirte Salze der sich bildenden Säure darzustellen, fehlschlugen.

Der Benzhydroläther löst sich leicht in Benzol. Beim Verdunsten einer solchen Lösung erhält man sehr kleine, aber doch isolirte Krystalle. Durch Einlegen solcher kleiner Krystalle in eine verdunstende Benzollösung des Aethers wurden 1 bis 2 MM. grofse, wasserklare, diamantglänzende, scharfkantige Krystalle gewonnen.

Die Untersuchung dieser Krystalle durch Herrn Professor Dr. A. Handel ergab Folgendes :

„Krystallsystem : klinorhombisch. Axenverhältnisse a : b : c = 0,6820 : 1 : 0,5253. Neigung der Axen a c = 86°25′. Die vorkommenden Formen sind : die Grundpyramide (o), (± P), (111), eine zweite hintere Hemipyramide: (o_1), (—P $^1/_2$), ($\bar{1}$21), dann die beiden Pinakoïde (a) (∞P∞) (100), und (b) (∞P∞) (010); die Ausbildung der Krystalle ist ziemlich mannigfaltig, unregelmäfsig, am Häufigsten bilden sich vierseitige Säulen durch Verlängerung eines Flächenpaares von o und eines anderen von o_1; die Vertheilung der Flächen bei symmetrischer Ausbildung zeigt die Projection Fig. 3 auf Tafel I“.

Aethyl-Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Wird eine Lösung von Benzhydrol in absolutem Alkohol, ohne dafs eine Erhitzung eintritt, mit etwa $^1/_{10}$ Volumtheil Schwefelsäure versetzt und bei Lufttemperatur mehrere Tage sich selbst überlassen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Oel aus. Dieses wurde mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch fractionirte Destillation gereinigt. Durch die Destillation läfst sich leicht eine geringe Menge von Benzhydroläther abscheiden, der gleichzeitig neben dem Aethyl-Benzhydroläther entsteht.

Der Aethyl-Benzhydroläther siedet ohne Bräunung und Zersetzung unter 0,736 Meter Quecksilberdruck bei 183°. Das specifische Gewicht desselben ist bei 20° = 1,029.

Die Verbrennung dieses Aethers ergab folgendes Resultat:

1)	0,2010	Grm.	gaben	0,6235	CO_2	und	0,1465 HO
2)	0,5625	„	„	1,7465	„	„	0,3935 „
3)	0,4320	„	„	1,3440	„	„	0,2990 „
4)	0,4468	„	„	1,3895	„	„	0,3175 „

Berechnet für $C_{15}H_{16}O$			Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_{15}	180	84,90	84,59	84,67	84,81	84,32
H_{16}	16	7,[illegible]	8,09	7,77	7,68	7,88
O	16	7,54				
	212					

Der Aethyl-Benzhydroläther ist eine geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins. Er wird bei — 10° noch nicht fest. Er löst sich etwa in 20 Volumtheilen achtziggrädigem Weingeist, in Aether und Benzol in allen Verhältnissen. Er wird durch Destillation mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht zerlegt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich ein mit rufsender Flamme brennendes Gas, und gleichzeitig entsteht eine eigenthümliche, in Wasser schwer lösliche Säure, welche mit dem Kali in Verbindung bleibt, aber auf Zusatz von Salzsäure ausfällt und sich wieder leicht in Kali oder kohlensaurem Kali auflöst. Leider ist diese interessante Zersetzung bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Der Aethyl-Benzhydroläther zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten gegen das Licht.

Kurz nach seiner Darstellung destillirt, ist er unmittelbar nach der Destillation eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, aber nach einiger Zeit wird er deutlich gefärbt.

Diese Färbung ist bedingt durch einen gewissen Einflufs, welchen das Licht auf die Substanz ausübt, denn sie verschwindet, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit an einem dunkelen Orte verweilen läfst. Die Färbung tritt dann, wenn man die Substanz wieder ans Licht bringt, bei zerstreutem Tageslichte erst nach einiger Zeit, im directen Sonnenlichte aber schon nach einigen Augenblicken wieder ein. Die Substanz ist bei auffallendem Lichte betrachtet schön grün, bei durchscheinendem Lichte schwach gelb. Diese Färbung ist, aufser von dem Lichte, von einem gewissen Ruhezustand der Flüssigkeit abhängig, denn sie verschwindet sofort, wenn man die Flüssigkeit gelinde hin und her bewegt; ebenso verschwindet die Farbe bei gelindem Erwärmen, nicht aber bei plötzlicher Abkühlung der Flüssigkeit um 20° bis 30°; bei

niederer Temperatur ist die ganze Erscheinung sogar lebhafter.

Ist die gefärbte Flüssigkeit durch Verdunkeln, Schütteln oder Erwärmen farblos geworden, so nimmt sie im directen Sonnenlicht in einigen Augenblicken die oben erwähnte Farbe wieder an, vorausgesetzt, dafs man sie während der Insolation nicht schüttelt, in welchem Falle sie farblos bleibt.

Dieser sonderbare Zustand des Aethers ist ein vorübergehender, denn hat man ihn einmal mehrere Monate lang aufbewahrt, so wird er gegen das Licht ganz unempfindlich und farblos und erhält auch durch eine erneuerte Destillation die früheren Eigenschaften nicht wieder. Es mufs ferner bemerkt werden, dafs zwischen dem Zeitpunkt der Darstellung und der Zeit, in welcher der Aether gegen das Licht unempfindlich wird, es eine Periode giebt, in welcher die oben beschriebenen Erscheinungen am Lebhaftesten auftreten, und das Gefärbt- oder Farbloswerden der Ursache, nämlich dem Belichten auf der einen Seite und dem Schütteln, Verdunklen oder Erwärmen auf der anderen Seite, in der kürzesten Zeit folgt.

Läfst man durch den verdunkelten Aether einen Lichtkegel fallen, so tritt eine sehr lebhafte Fluorescenzerscheinung auf, und zwar ist das ausgestrahlte Licht ein lebhaftes Hellblau.

Diese Eigenschaft besitzt der Aethyl-Benzhydroläther sowohl unmittelbar nach seiner Darstellung, als auch wenn er einmal mehrere Wochen alt ist und diefs oben angeführte merkwürdige Verhalten nicht mehr zeigt.

Die hier vom Aethyl-Benzhydroläther beschriebenen Eigenschaften finden sich wieder beim essigsauren Benzhydroläther, und das Verhalten dieser Aetherart gegen das Licht ist in allen Stücken genau dasselbe.

Essigsaurer Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_{13}H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$. — Dieser Aether entsteht leicht, wenn man eine Lösung von Benzhydrol in Eisessig mehrere Stunden lang kocht. Der Aether wird durch Verdünnen mit Wasser gefällt, mit verdünnter Kalilauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillation von etwas Benzhydroläther getrennt, welcher gleichzeitig neben der Essigsäureverbindung ansteht.

Der essigsaure Benzhydroläther ist eine geruchlose, dickflüssige Flüssigkeit. Er siedet unter 0,731 Meter Quecksilberdruck ohne Zersetzung bei 301 bis 302°. Das specifische Gewicht desselben wurde bei 22° zu 1,49 gefunden.

Dieser Aether wird bei — 15° noch nicht fest. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Eine alkoholische Kalilösung zerlegt ihn schon bei Lufttemperatur in zwei bis drei Stunden vollkommen in Essigsäure und Benzhydrol.

Der essigsaure Benzhydroläther zeigt in der ersten Zeit nach seiner Darstellung dasselbe Verhalten gegen das Licht, wie der Aethyl-Benzhydroläther, und es liefse sich hier nur das dort Angeführte wörtlich wiederholen. Ein durch die verdunkelte Flüssigkeit geworfener Lichtkegel erregt eine blaue Fluorescenzfarbe.

Die Analyse ergab Folgendes :

1)	0,3360	Grm.	gaben	0,9775	CO_2	und	0,1945 HO
2)	0,2575	„	„	0,7485	„	„	0,1485 „
3)	0,4310	„	„	1,2575	„	„	0,2505 „

Berechnet für $\Theta_{15}H_{14}\Theta_2$			Gefunden		
			1)	2)	3)
Θ_{15}	180	79,64	79,33	79,30	79,56
H_{14}	14	6,19	6,43	6,40	6,45
Θ_2	32	14,15			
	226				

Benzoësaurer Benzhydroläther, $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\\Theta_{13}H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$. — Der benzoësaure Benzhydroläther entsteht beim Zusammenschmelzen von

Benzoësäure und Benzhydrol und gelindem Erwärmen der geschmolzenen Masse, wobei unter plötzlichem Aufschäumen und Entwickeln von Wasser die Vereinigung beider Körper erfolgt. Man nimmt 3 Theile Benzhydrol und 2 Theile Benzoësäure, welche innig gemengt, vorsichtig geschmolzen und so lange erwärmt werden, bis nach dem Entweichen des Wassers die Masse eben anfängt in ruhiges Sieden zu kommen. Man löst hierauf nach dem Erkalten in Aether, schüttelt mit Kalilauge und verdunstet. Der Verdunstungsrückstand wird nach dem Zerreiben mit Weingeist ausgewaschen, in Aether gelöst und das gleiche Volumen Weingeist hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich die Substanz in einzelnen, kleinen, wohlausgebildeten Krystallen aus.

Es ist einerlei, ob man die oben angegebenen Mengenverhältnisse zwischen Benzoësäure und Benzhydrol einhält, oder ob man die doppelte Menge Benzhydrol, nämlich auf 1 Molecul Benzoësäure 2 Molecule Benzhydrol, nimmt; man erhält denselben Körper. Eben so wenig wirkt Benzoësäure oder Chlorbenzoyl auf den neutralen benzoësauren Benzhydroläther noch weiter ein. Es verdient hier auch ganz besonders hervorgehoben zu werden, dafs es nicht gelingt, den benzoësauren Benzhydroläther aus Benzhydrol und Chlorbenzoyl darzustellen; Chlorbenzoyl wirkt zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft unter Salzsäureentwickelung auf Benzhydrol ein, es entsteht hier jedoch nichts Anderes, als Benzhydroläther, und ist also die Wirkung des Chlorbenzoyls der des Chlorphosphors auf Benzhydrol ganz gleich.

Der hier beschriebene Aether des Benzhydrols wird in farblosen kleinen Krystallen erhalten. Herr Professor Dr. A. Handel hat bei Untersuchung derselben Folgendes gefunden :

„Krystallsystem : rhombisch. Axenverhältnisse : a : b : c = 1 : 0,4770 : 0,6682. Wenn wohl ausgebildet sind die

Krystalle vierseitige Prismen p (110) (∞P) mit Winkeln von 51°0 und 129°0', abgeschlossen durch ein Brachydoma r (101) ($\check{P}\infty$), dessen Winkel 67°30' und 112°30' betragen. Die Flächen sind trotz der Kleinheit der Krystalle höckerig und wenig spiegelnd, so dafs die Messungen die volle wünschenswerthe Genauigkeit nicht besitzen können. Das Ansehen der Form zeigt die Projection auf die Basis des Prisma's, Fig. 4 auf Tafel I."

Der Schmelzpunkt des Aethers wurde bei drei verschiedenen Darstellungen etwas verschieden gefunden, nämlich bei 87°5 bis 88°, bei einer zweiten Darstellung 88 bis 89°, und 88°5 bei der dritten. Der benzoësaure Benzhydroläther löst sich leicht in Aether und Benzol; beim Verdunsten bleibt ein Krystallkuchen, d. h. er scheidet sich zunächst flüssig aus und erstarrt dann erst später. In kaltem Weingeist löst er sich wenig auf, beim Erwärmen reichlicher; das überschüssig Gelöste scheidet sich beim Abkühlen als Flüssigkeit aus.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Aethers ergab folgendes Resultat:

1)	0,3322	Grm.	gaben	0,9972	CO_2	und	0,1860	HO
2)	0,2460	"	"	0,7473	"	"	0,1345	"
3)	0,2900	"	"	0,8625	"	"	0,1720	"
4)	0,2380	"	"	0,7245	"	"	0,1245	"
5)	0,2555	"	"	0,7775	"	"	0,1342	"
6)	0,3235	"	"	0,9847	"	"	0,1715	"

In Procenten:

	1)	2)	3)	4)	5)	6)
Kohlenstoff	81,86	82,84	81,11	83,02	82,99	83,01
Wasserstoff	6,21	6,07	6,58	5,81	5,83	5,88

Berechnet für $Є_{20}H_{16}Θ_2$			Gefunden			
			2)	4)	5)	6)
$Є_{20}$	240	83,33	82,84	83,02	82,99	83,01
H_{16}	16	5,55	6,07	5,81	5,83	5,88
$Θ_2$	32	11,11				
	288.					

Der benzoësaure Benzhydroläther wird beim Abdampfen mit einer weingeistigen Kalilösung vollständig in Benzoësäure und Benzhydrol zerlegt. Der benzoësaure Benzhydroläther läfst sich nicht destilliren. Er bräunt sich, es hinterbleibt Kohle und das stark gefärbte Destillat enthält freie Benzoësäure. — Das Destillat ist ein Gemenge von Benzoësäureanhydrid, Benzoësäure, einem öligen, in kaltem Weingeist wenig löslichem Körper und einer geringen Menge eines krystallisirten, über 200° schmelzenden Körpers, welchen wir noch in gröfserer Menge unter den Destillationsproducten des bernsteinsauren Benzhydroläthers antreffen werden und welcher ein Kohlenwasserstoff ist.

Bernsteinsaurer Benzhydroläther $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(C_{13}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_2$. — Dieser Aether wurde auf demselben Wege erhalten, wie der Benzoësäureäther. Man bringt ein inniges Gemenge von 30 Thl. Benzhydrol und 9 Thl. Bernsteinsäure vorsichtig zum Schmelzen, und erhitzt so lange, bis das Aufschäumen und die Entwickelung von Wasser aufhört. Die erstarrte Masse wird gepulvert, mit Kalilauge ausgekocht, das zurückbleibende Pulver mit Wasser gewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält so eine sehr leichte Masse, die aus kleinen, glänzenden Schüppchen besteht, welche sich bei genauer Betrachtung unter dem Mikroscop als mehr oder weniger in die Länge gezogene Rechtecke präsentiren.

Der Bernsteinsäure-Benzhydroläther schmilzt bei 141 bis 142° und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen amorphen Masse, die bei gelindem Erwärmen sofort wieder krystallinisch wird. Er ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, Aether und Benzol, leichter beim Erwärmen. Er verbrennt mit rufsender Flamme, ohne einen Rückstand zu lassen. Eine weingeistige Kalilösung zerlegt ihn beim Kochen vollkommen in Bernsteinsäure und Benz-

hydrol. Die Analyse des bei 100^0 getrockneten Aethers ergab Folgendes :

1)	0,2370 Grm.	gaben	0,6915 CO_2	und	0,1295	HO.
2)	0,1592 „	„	0,4648 „	„	0,0890	„
3)	0,2785 „	„	0,8145 „	„	0,1525	„
4)	0,1795 „	„	0,5243 „	„	0,0972	„

Berechnet für $C_{30}H_{26}\Theta_4$			Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_{30}	360.	80,00	79,57	79,46	79,75	79,64
H_{26}	26	5,77	6,06	6,20	6,07	6,01
Θ_4	64	14,22	—	—	—	—
	450.					

Der Bernsteinsäure-Benzhydroläther erleidet bei der Destillation eine sehr auffallende Zersetzung, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4\Theta_2 \\ 2\,(C_{13}H_{11}) \end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4\Theta_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,C_{13}H_{10}.$$

Er zerfällt in Bernsteinsäure und einen Kohlenwasserstoff. Ein Theil der Bernsteinsäure geht wohl als Anhydrid über, und da die Menge des sich bildenden Kohlenwasserstoffs nur gering ist und aufserdem viel öliges Nebenproduct entsteht, so mufs man den Schlufs ziehen, dafs neben dieser Zersetzung noch eine andere herläuft. Derselbe Kohlenwasserstoff tritt auch in geringer Menge bei der Destillation des benzoësauren Benzhydroläthers auf. Es gelang bis jetzt nicht, diesen Kohlenwasserstoff durch Behandlung des Benzhydrol-Alkohols oder -Aethers mit wasserentziehenden Mitteln darzustellen.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs unterwirft man entweder den Bernsteinsäure-Benzhydroläther, oder ein Gemenge von Bernsteinsäure und Benzhydrol einer mehrmals wiederholten Destillation und entfernt aus dem halbfestwerdenden Destillat zunächst die flüssigen Producte durch Uebergiefsen mit kaltem Weingeist und dann die Bernsteinsäure

durch Kochen mit einer Kalilösung. Zur Entfernung von noch etwa beigemengtem Bernsteinsäure-Benzhydroläther wird die Substanz längere Zeit mit einer kochenden weingeistigen Kalilösung behandelt und das hierbei bleibende Pulver endlich aus kochendem Benzol umkrystallisirt.

Man erhält so kleine, wohlausgebildete rhombische Tafeln von merklicher Dicke, welche jedoch keine Messungen zuliefsen, da die vorher durchsichtigen Krystalle in Folge einer inneren Umlagerung schon nach ganz kurzer Zeit weifs, undurchsichtig und matt werden.

Dieser Kohlenwasserstoff schmilzt bei 209 bis 210°. Er ist in kaltem Weingeist so gut wie unlöslich und löst sich selbst in kochendem Weingeist nur sehr schwer. Beim Erkalten einer solchen Lösung wird er in kleinen Nadeln erhalten. Auch in Aether löst er sich schwierig, und nur in kochendem Benzol löst er sich reichlich und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung zum gröfsten Theil wieder aus. Der Kohlenwasserstoff verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab Folgendes :

1) 0,3395 Grm. gaben 1,1650 CO_2 und 0,1985 HO.

2) 0,3200 „ „ 1,0985 „ „ 0,1825 „

Von anderer Darstellung :

3) 0,3630 Grm. gaben 1,2485 CO_2 und 0,2162 HO.

4) 0,4205 „ „ 1,4460 „ „ 0,2430 „

Berechnet für $C_{13}H_{10}$			Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
C_{13}	156	93,98	93,57	93,61	93,79	93,77
H_{10}	10	6,02	6,05	6,34	6,61	6,42
	166.					

III. *Verhalten des Benzophenons gegen Schwefelsäure und Zink.*

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit Schwefelsäure und giefst diese Flüssigkeit auf Zink, so findet eine langsame Entwickelung von Wasserstoff statt und an der Stelle des in Weingeist so leicht löslichen Benzophenons hat sich nach einiger Zeit eine in Weingeist schwer lösliche Substanz abgesetzt, welche das Zink in Form eines weifsen Ueberzuges umhüllt.

Zur Darstellung dieser Substanz giefst man 1 Theil einer bei 15° gesättigten Lösung von Benzophenon in Weingeist zu 6 Theilen eines Gemisches von 1 Theil englischer Schwefelsäure, 1 Theil Wasser und 4 Theilen Weingeist, und giebt zu dem Ganzen so viel granulirtes Zink, dafs dasselbe eben von der Flüssigkeit überdeckt ist. Nach einigen Tagen ist die Umwandlung vollendet und die neue Substanz hat sich zum gröfsten Theil in Form eines Ueberzuges auf dem Zink abgesetzt. Was sich von derselben noch in der weingeistigen Mutterlauge befindet, wird leicht durch Verjagen des Alkohols oder durch Fällen mit Wasser erhalten. Vom Zink aber trennt man sie, indem man dasselbe mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure übergiefst, wobei sich alsbald die Substanz vom Zink loslöst und theils als Schaum oben aufschwimmt, theils mit dem Zink sich am Boden absetzt, aber sehr leicht von diesem durch Schlämmen getrennt wird.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird die Substanz leicht rein, in Form einer blendendweifsen, glänzenden, aus kleinen Nadeln bestehenden leichten Masse erhalten. Man erhält aus 100 Theilen Benzophenon gegen 70 Theile dieser Substanz.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab Folgendes :

1)	0,3190	Grm. gaben	0,9985	CO_2	und	0,1855	HO.
2)	0,2627	„ „	0,8235	„	„	0,1497	„
3)	0,2383	„ „	0,7415	„	„	0,1330	„
4)	0,2975	„ „	0,9330	„	„	0,1695	„

Von einer anderen Darstellung :

5)	0,4565	Grm. gaben	1,4205	CO_2	und	0,2637	HO.
6)	0,4645	„ „	1,4450	„	„	0,2620	„
7)	0,3485	„ „	1,0850	„	„	0,1975	„

Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2$			Gefunden						
			1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
C_{26}	312	85,25	85,35	85,49	84,86	85,52	84,87	84,83	84,90
H_{22}	22	6,01	6,45	6,33	6,19	6,32	6,41	6,26	6,29
O_2	32	8,74	—	—	—	—	—	—	—
	366.								

Die Substanz leitet sich also von 2 Moleculen Benzophenon durch Hinzutritt eines Moleculs Wasserstoff ab. Sie steht zu dem Benzophenon in derselben Beziehung, wie das mit dem Acetal isomere Pinakon zum Aceton, welches Pinakon gleichzeitig neben Isopropylalkohol bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Aceton entsteht *). Man hat :

$$\underset{\text{Aceton}}{2\,C_3H_6O} + H_2 = \underset{\text{Pinakon}}{C_6H_{14}O_2}.$$

$$\underset{\text{Benzophenon}}{2\,C_{13}H_{10}O} + H_2 = C_{26}H_{22}O_2.$$

Ich bezeichne diese Substanz als „Benzpinakon" und mit Rücksicht der eben hervorgehobenen Analogie, und um Weitläufigkeiten im Texte zu vermeiden, sei dieser Name einstweilen in Ermangelung eines besseren erlaubt.

Das Benzpinakon besteht aus mikroscopischen, wohlausgebildeten durchsichtigen Prismen. Es löst sich beim Kochen nur sehr wenig in Weingeist auf und fällt beim Erkalten einer

---

*) Diese Annalen CXXIV, 329.

solchen Lösung nur unvollständig wieder aus, so dafs man durch Abdampfen der Mutterlauge immer noch beträchtliche Mengen erhält. Es löst sich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit Leichtigkeit.

Das Benzpinakon schmilzt bei 170 bis 180° ohne wieder zu erstarren. Mit gröfserer Sicherheit läfst sich der Schmelzpunkt dieser Substanz nicht angeben, da sie nicht plötzlich schmilzt, sondern nur allmälig weich wird. Beim Schmelzen und Destilliren geht das Benzpinakon in eine physikalisch-isomere Modification über.

Das Benzpinakon, welches seiner Zusammensetzung nach zwischen dem Benzophenon und dem Benzhydrol steht, kann mit Leichtigkeit in beide Körper übergeführt werden.

So geht es beim Kochen mit einer verdünnten Chromsäurelösung in Benzophenon über.

$$Є_{26}H_{22}Θ_2 + Θ = 2\,Є_{13}H_{10}Θ + H_2Θ.$$

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Benzophenons wurde bei 48° gefunden; die Analyse ergab :

0,3050 Grm. gaben 0,9570 CO_2 und 0,1600 HO.

	Berechnet	Gefunden
Є	85,71	85,56
H	5,50	5,82.

Eben so leicht geht das Benzpinakon beim Behandeln seiner weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam in Benzhydrol über.

$$Є_{26}H_{22}Θ_2 + H_2 = 2\,Є_{13}H_{12}Θ.$$

Das Benzhydrol wurde mit allen schon früher beschriebenen Eigenschaften erhalten. Es schmilzt bei 57,5 bis 58° und giebt bei der Destillation leicht den bei 111° schmelzenden Benzhydroläther.

Das Benzpinakon wird sehr leicht von Chlorbenzoyl unter Entwickelung von Salzsäure angegriffen. Zur Darstellung der hierbei entstehenden Substanz wurde das Benzpinakon

mit einem Ueberschufs von Chlorbenzoyl bis zum Aufhören der Entwickelung von Salzsäure gekocht, das Product mit einer concentrirten wässerigen Kalilösung behandelt, das hierbei bleibende Pulver mit Aether ausgezogen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so ein undeutlich krystallinisches weifses Pulver. Die Analyse des bei 100° getrockneten Products gab Folgendes :

1)	0,4905 Grm.	gaben	1,6115 CO_2	und	0,2690	HO.
2)	0,2550 „	„	0,8368 „	„	0,1877	„
3)	0,3505 „	„	1,1495 „	„	0,1890	„
4)	0,2217 „	„	0,7283 „	„	0,1245	„

Berechnet für $\text{Є}_{26}H_{20}\Theta$			Gefunden			
			1)	2)	3)	4)
Є_{26}	312	89,65	89,61	89,45	89,43	89,59
H_{20}	20	5,74	6,09	6,00	5,99	6,23
Θ	16	4,59	—	—	—	—
	348.					

Diese Substanz ist löslich in kochendem Weingeist, Aether und Benzol. Sie schmilzt bei 182°.

Die Substanz leitet sich also von dem Benzpinakon durch Austritt von Wasser ab. Diese Substanz steht zu dem Benzpinakon in demselben Verhältnifs, wie das von **Friedel** dargestellte $\text{Є}_6H_{12}\Theta$ *) zum Pinakon :

Pinakon
$$\text{Є}_6H_{14}\Theta_2 - H_2\Theta = \text{Є}_6H_{12}\Theta.$$
Benzpinakon
$$\text{Є}_{26}H_{22}\Theta_2 - H_2\Theta = \text{Є}_{26}H_{20}\Theta.$$

Die Substanz differirt von dem Benzhydroläther nur um 1 Molecul Wasserstoff, welches sie weniger besitzt, und obgleich das Benzpinakon so leicht in Benzhydrol übergeht, findet die Umwandlung dieser Substanz in Benzhydroläther

*) Diese Annalen CXXIV, 330.

beim Behandeln mit Natriumamalgam nicht statt. Es bildet sich zwar eine neue, unter 100° schmelzende Substanz, aber die Natur derselben ist bis jetzt nicht ermittelt.

Das Benzpinakon läfst sich ohne Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften weder destilliren, noch schmelzen. In beiden Fällen erhält man eine Flüssigkeit von sonst gleicher Zusammensetzung mit dem Benzpinakon.

Das flüssige Isobenzpinakon ist eine farblose, syrupdicke, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung unter 0,733 Meter Quecksilberdruck bei 297°,5 siedet und bei 19° ein spec. Gewicht von 1,10 besitzt. Wird durch die verdunkelte Flüssigkeit ein Lichtkegel geworfen, so tritt eine blaue Fluorescenzfarbe auf. Es wird selbst beim Abkühlen auf — 15° nicht fest. Es löst sich leicht in kaltem Weingeist, Aether und Benzol. Es entwickelt mit Chlorbenzoyl wie das Benzpinakon Salzsäure; hierbei entsteht aber kein fester Körper, sondern eine Flüssigkeit.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Isobenzpinakons :

1) 0,2400 Grm. gaben 0,7480 CO_2 und 0,1355 HO.

2) 0,2560 „ „ 0,7985 „ „ 0,1440 „

	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2$	Gefunden 1)	Gefunden 2)
C	85,25	85,00	85,06
H	6,01	6,27	6,25.

Das Isobenzpinakon, wenn es Monate lang sich selbst überlassen bleibt, erleidet abermals eine Veränderung, indem es anfängt fest zu werden und allmälig ganz erstarrt. Dieses feste Isobenzpinakon löst sich leicht in kaltem Weingeist, Aether und Benzol und schmilzt bei 31°. Es geht aufserordentlich leicht wieder in den flüssigen Zustand über. So bleibt es beim Verdunsten seiner Lösungen als Flüssigkeit zurück. Es ist unmöglich, das feste Isobenzpinakon zu pul-

vern, die es durch den hierbei ausgeübten „Druck" vollkommen flüssig wird. Ich sage „Druck", da es doch wohl kaum anzunehmen ist, dafs sich eine Porcellan- oder Agatreibschale bis auf die Schmelztemperatur der Substanz erhitze, wenn man versucht, einige Gramme derselben darin zu zerreiben.

Beide hier beschriebene Modificationen des Benzpinakons, sowohl die feste, wie die flüssige, geben beim Behandeln mit Natriumamalgam, wie das Benzpinakon selbst, Benzhydrol.

Im Vorhergehenden habe ich in Kurzem die beiden Körper beschrieben, welche bei der Behandlung des Benzophenons mit Natriumamalgam einerseits und mit Schwefelsäure und Zink anderseits gebildet werden.

Wenn man die Producte dieser beiden Reactionen neben einander hält, so steht man vor der auffallenden Thatsache, dafs das Benzophenon durch den aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff in einen ganz anderen Körper übergeführt wird, als durch den sich aus alkalischer Lösung entbindenden Wasserstoff.

Diese Thatsache fügt sich in gewissem Sinne den Beobachtungen an, dafs andere Körper durch den aus alkalischer Lösung freiwerdenden Wasserstoff eine Veränderung erleiden, durch den aus saurer Lösung sich entbindenden Wasserstoff aber gar nicht alterirt werden.

Diese Verhältnisse sind gewifs einer ganz besonderen Berücksichtigung werth.

Ich will hier nur noch erwähnen, dafs der hier beschriebene Fall nicht vereinzelt dasteht, sondern dafs ich auch beim Acroleïn ein verschiedenes Verhalten gegen den aus alkalischer und aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff

beobachtet habe und diesen Fall in Bälde näher besprechen werde, bei Gelegenheit ausführlicherer Mittheilungen über den Uebergang von Allylverbindungen in Propylverbindungen.

Es sei hier noch gestattet einstweilen zu bemerken, dafs sich das Acroleïn auch leicht mit einem Molecul Brom vereinigt, und so eine Substanz mit den Eigenschaften eines Säurebromides liefert, auf welche Verbindung ich gleichfalls bei anderer Gelegenheit zurückzukommen verspreche.

Lemberg, den 1. August 1864.

Ueber das Xylol;

von *F. Beilstein.*

Fittig und Tollens*) haben die sehr interessante Entdeckung gemacht, dafs das gemischte Radical *Methyl-Phenyl* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}$ in allen Stücken identisch ist mit dem *Toluol* des Steinkohlentheers. Die Vermuthung lag daher nahe, dafs das Radical *Aethyl-Phenyl* identisch sei mit dem *Xylol*, doch fanden Fittig und Tollens erhebliche Unterschiede in dem Verhalten dieser beiden Körper.

Die Angaben über das Xylol sind übrigens sehr dürftig und in vielen Punkten widersprechend.

Cahours**) erhielt es aus dem rohen Holzgeist und giebt den Siedepunkt desselben zu 128 bis 130° an.

Völckel***) fand Xylol in dem von 130 bis 150° siedenden Antheile des Buchenholztheeres.

---

*) Diese Annalen CXXXI, 303.

**) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1850, S. 492.

***) Diese Annalen LXXXVI, 331.

Church *) stellte reines Xylol von 126,2° Siedepunkt aus Steinkohlentheer dar.

Warren de la Rue und Hugo Müller **) fanden Xylol in dem Erdöle von Burmah.

Endlich soll nach Hugo Müller ***) das reine Xylol bei 140° sieden. Es ist nach ihm characterisirt durch sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, wodurch es leicht in Trinitroxylol verwandelt wird. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff zu *Nitroxyloldiamin* reducirt, das in prächtigen rothen Nadeln krystallisirt. H. Müller schliefst daraus, dafs das Xylol identisch mit dem Kohlenwasserstoff C_8H_{10} ist, den Bussenius und Eisenstuck †) aus dem Sehnder Steinöl isolirt und *Petrol* genannt haben.

Wie man sieht, stimmen die verschiedenen Angaben über Xylol wenig überein. Auch über die Derivate des Xylols liegen, aufser den genannten Nitrokörpern, nur ein Paar dürftige Angaben von Church ††) vor.

Es erschien mir daher wünschenswerth, die Geschichte dieses Körpers zu vervollständigen und die vorhandenen Widersprüche zu lösen. Da mir eine gröfsere Quantität Steinkohlentheeröl zur Verfügung stand, so war es leicht, das gesteckte Ziel zu erreichen. Meine Versuche haben nur dazu gedient, die genauen Beobachtungen H. Müller's zu bestätigen; sie beweisen aber zugleich, dafs das Radical Aethyl-Phenyl durchaus verschieden vom Xylol ist †††).

---

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1855, S. 634.

**) Daselbst für 1856, S. 606.

***) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie 1864, S. 161.

†) Diese Annalen CXIII, 151.

††) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1855, S. 635.

†††) In dem mir soeben zukommenden Hefte der Comptes rendus (T. LIX, p. 47) finde ich eine Abhandlung von Béchamp über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröles. Béchamp hat

1. *Darstellung des Xylols.*

Das von uns benutzte Steinkohlentheeröl war von Herrn H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und von demselben in bekannter Weise durch abwechselndes Behandeln mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigt. Es wurde daher sofort der fractionirten Destillation unter Zusatz einiger Stücke von blankem Natrium unterworfen und die Vorlagen von 5 zu 5⁰ gewechselt. Der Zusatz von Natrium wurde so lange beibehalten, bis dasselbe bei fortgesetzter Destillation blank blieb. Schon nach 6- bis 8maliger Rectification bemerkt man, dafs sich constante Siedepunkte beobachten lassen bei 82⁰, 111⁰ und 141⁰. Was bei dieser letzteren Temperatur übergeht, ist fast reines Xylol. Die Analysen des durch fortgesetztes Fractioniren gereinigten Xylols führten indefs zu wenig mit der Theorie übereinstimmenden Zahlen. Unsere Analysen ergaben im Mittel :

	(Berechnet) Xylol	(Gefunden) Xylol 141⁰	(Berechnet) Cumol
C	90,6	90,0	90,0
H	9,4	10,1	10,0
	100,0		100,0.

Wie man sieht, entsprechen die Analysen eher der Zusammensetzung des Cumols, als der des Xylols. Analysen dieser Art mögen auch wohl die Ursache gewesen sein, dafs einige Chemiker den über 140⁰ siedenden Antheil des Steinkohlentheeröles als identisch mit dem Cumol aus der Cumin-

durch fractionirtes Destilliren zwischen 126 und 130⁰ siedendes Xylol abgeschieden und daneben einen „*neuen*", bei 139 bis 140⁰ siedenden Kohlenwasserstoff. Es liegt auf der Hand, dafs dieser Kohlenwasserstoff das reine Xylol ist. Was zwischen 126 und 130⁰ siedet, ist nur ein Gemenge von Toluol und Xylol, das durch fortgesetztes Fractioniren leicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann.

säure betrachtet haben. Der Siedepunkt dieses letzteren Cumols wird von verschiedenen Chemikern zu 144 bis 153° angegeben. Und doch ist der constant bei 141° siedende Antheil des Steinkohlentheeres nur Xylol, verunreinigt durch eine kleine Menge eines wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffes. Nach Herrn A. Wahlforss gelingt die Trennung dieser beiden Körper sehr leicht durch rauchende Schwefelsäure, welche nur das Xylol löst. Aus dem bei 141° siedenden Xylol vermochten wir nur eine geringe Menge dieses Kohlenwasserstoffs abzuscheiden. Dagegen lieferten die bei 143 bis 144° übergehenden Antheile des Xylols eine gröfsere Menge desselben. Der Kohlenwasserstoff wurde von der Schwefelsäure abgehoben, gewaschen, entwässert und rectificirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 151 und 153° über, in der Retorte blieb nur ein geringer Rückstand.

0,2224 Grm. gaben 0,3147 HO und 0,6851 CO^2.

	Gefunden	Berechnet $C^{10}H^{22}$	Berechnet $C^{11}H^{24}$
C	84,1	84,5	84,4
H	15,7	15,5	15,6
	99,8	100,0	100,0.

Der bei der Destillation dieses Kohlenwasserstoffes bleibende geringe Rückstand ging zwischen 270 und 300° über.

1) 0,1900 Grm. gaben 0,2063 HO und 0,6073 CO^2.

2) 0,1885 Grm. gaben 0,2068 HO und 0,6035 CO^2.

	Gefunden 1)	Gefunden 2)	Berechnet	
C	87,2	87,3	C_{10}	88,2
H	12,2	12,2	H_{16}	11,8
				100,0.

Wie man sieht besteht die Hauptmenge der dem Xylol beigemengten Verunreinigung aus einem Kohlenwasserstoff von der Reihe des Sumpfgases. Doch stimmt der Siedepunkt

desselben nicht überein mit den Siedepunktsangaben der Reihe C^nH^{2n+2}. Nach G. Williams siedet der Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{22}$ (aus Boghead-Kohle) bei 159°, und Pelouze und Cahours fanden für den Rutylwasserstoff (aus Petroleum) $C_{10}H_{22}$ den Siedepunkt 161°.

Da uns nur ein gereinigtes Steinkohlentheeröl zur Verfügung stand, so vermögen wir über den Ursprung dieses Kohlenwasserstoffes nichts Bestimmtes anzugeben. Vielleicht bildet derselbe nur eine zufällige Beimengung des von uns benutzten Theeröles. Eine weitere Untersuchung des Steinkohlentheeröles von verschiedenen Quellen wird diese Frage zur Entscheidung bringen.

Die andere Beimengung unseres Xylols besteht offenbar aus einer äufserst geringen Menge eines Terpens. Der hohe Siedepunkt desselben läfst sich durch eine moleculare Umwandlung, durch die Berührung mit Schwefelsäure erklären. Wir behalten uns genauere Angaben über diese Körper vor.

Die freie Xylol-Schwefelsäure spaltet sich nach den Versuchen des Herrn A. Wahlforss bei der trockenen Destillation in einer ganz ähnlichen Weise wie Benzol-Schwefelsäure *) unter Abscheidung von Xylol. Das hierbei gewonnene Xylol ist chemisch rein, wie diefs die Analysen desselben ausweisen. Der Siedepunkt des rohen Xylols hat sich durch diese Behandlung etwas erniedrigt. Das reine Xylol siedet ganz constant bei 139°.

1) 0,2151 Grm. gaben 0,1844 HO und 0,7158 CO^2.

2) 0,2368 Grm. gaben 0,2049 HO und 0,7856 CO^2.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C^8	96	90,6	90,7	90,5
H^{10}	10	9,4	9,5	9,6
	106	100,0.		

*) Diese Annalen CXX, 80.

Das specifische Gewicht des Xylols bei 21° ist = 0,8668.

Demnach stellen sich die Siedepunktsdifferenzen bei den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers anders dar, als man sie gewöhnlich in den Lehrbüchern angegeben findet.

Das *Benzol* siedet nach den sorgfältigen Beobachtungen von Freund *) bei 82°, was wir vollkommen bestätigen können.

Den Siedepunkt des *Toluols* fanden wir früher **) zu 111°. Diese Angabe bestätigten Hugo Müller ***), sowie Fittig und Tollens †). Endlich siedet Xylol bei 139° und man hat demnach :

			Differenz
Benzol	C^6H^6	82°	
			29°
Toluol	C^7H^8	111°	
			28°
Xylol	C^8H^{10}	139°	

Diese Thatsachen sind übrigens längst bekannt, nur haben die verschiedenen Chemiker ihre Beobachtungen in abweichender Weise interpretirt.

So fand Mansfield ††) bei der Untersuchung des Steinkohlentheeröles, dafs bei wiederholter Rectification das Thermometer sich constant erhalte bei den Temperaturen 80 bis 85°, 113°, 143 bis 145° und 170 bis 172°. Ebenso beobachtete Ritthausen †††) constante Siedepunkte bei 80 bis 81°, 110 bis 110,5° und 139 bis 140°, und Hilkenkamp *) bei 80 bis 85°, 107,5 bis 112,5°, 137,5° bis 142,5°.

Die Uebereinstimmung der Beobachtungen läfst, wie man sieht, nichts zu wünschen übrig. Nur sind alle genannten

*) Diese Annalen CXX, 77 u. 81.

**) Daselbst CXXVIII, 259.

***) Zeitschrift für Chemie u. Pharmacie 1864, S. 161.

†) Diese Annalen CXXXI, 306.

††) Daselbst LXIX, 162.

†††) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1854, S. 602.

*) Diese Annalen XCV, 86.

Chemiker geneigt, den um 140° siedenden Kohlenwasserstoff für Cumol C^9H^{12} zu halten. Sie geben sämmtlich an, Xylol wäre nur in sehr geringer Menge im Steinkohlentheeröl enthalten. Den Grund dieser Erscheinung haben wir oben kennen gelernt.

In neuerer Zeit hat Church *) andere Siedepunkte für die Benzolreihe angegeben. Nach ihm sieden :

Benzol	bei	80,8°.
Toluol	bei	103,7°.
Xylol	bei	126,2°.
Cumol	bei	148,4°.
Cymol	bei	170,7°.

Diese Zahlen sind in fast alle Lehrbücher aufgenommen worden. Sie weichen indefs bei den höheren Gliedern erheblich von den oben angegebenen ab. Wahrscheinlich war das von Herrn Church benutzte Material nicht anhaltend genug fractionirt. Vielleicht verfügte er auch nur über eine dazu ungenügende Quantität von Steinkohlentheeröl.

2. *Xylol-Schwefelsäure*; von *A. Wahlforss.*

Das rohe, bei 141° siedende und nur durch wiederholtes Rectificiren gereinigte Xylol wurde mit seinem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure vermischt. Unter Erwärmung löste sich das Xylol bis auf die kleine Menge des beigemischten Kohlenwasserstoffes. Nach mehrtägigem Stehen zog man die untere schwefelsaure Lösung ab, vermischte sie mit Wasser und neutralisirte mit kohlensaurem Baryt. Die eingedampfte Lösung lieferte kleine Krystalle des xylolschwefelsauren Baryts, dessen Zusammensetzung der Formel $C^8H^9BaSO^3 + \frac{1}{2}H^2O$ entsprechend gefunden wurde.

1) 0,4026 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 150° 0,0161 HO und lieferten dann 0,1730 BaO, SO^3.

2) 0,5195 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,2402 BaO, SO^3.

---

*) Jahresbericht für Chem. u. s. w. für 1855, S. 634.

3) 0,5537 Grm. verloren bei 150° 0,0142 HO und gaben 0,2464 BaO, SO^3.

4) 0,4460 Grm. verloren bei 150° 0,0160 HO.

5) 1,1045 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,5106 BaO, SO^3.

6) 0,5450 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,2486 BaO, SO^3.

7) 0,4725 Grm. verloren bei 150° 0,0163 HO.

Berechnet		Gefunden						
		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
BaO	27,0	26,3	27,2	26,9	—	27,2	26,8	—
HO	3,4	4,0	—	2,6	3,6	—	—	3,4.

Zu diesen Analysen diente Substanz von verschiedenen Darstellungen und von verschiedenem Xylol.

Der *xylolschwefelsaure Baryt* bildet nach dem Trocknen kleine glänzende Blättchen. Er ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das Salz ist luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure sein Krystallwasser. Nach Freund *) enthält der benzolschwefelsaure Baryt auch $^1/_2$ Molecul Krystallwasser.

Xylolschwefelsaurer Kalk, durch Neutralisiren der freien Säure mit Marmor erhalten, ist in Wasser aufserordentlich löslich. Das durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhaltene Salz wurde defshalb aus Alkohol umkrystallisirt.

0,8787 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,2960 CaO, SO^3.

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^9SO^3$	185	90,2	—
Ca	20	9,8	9,9
	205	100,0.	

Xylolschwefelsaures Blei, durch directes Sättigen der rohen Xylolschwefelsäure erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich.

0,7908 Grm. bei 115° getrocknet gaben 0,4170 PbO, SO^3.

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^9SO^3$	185	64,2	—
Pb	103	35,8	36,0
	288	100,0.	

*) Diese Annalen CXX, 79.

Xylolschwefelsaures Kupfer, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit der äquivalenten Menge Kupfervitriol erhalten. In Wasser sehr leicht löslich. Es wurde zur völligen Reinigung einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bildete hellgrünblaue, glänzende Krystalle.

0,4575 Grm. verloren bei 125° 0,0930 HO und gaben dann 0,0665 CuO.

	Berechnet		Gefunden
$C^8H^9SO^3$	185	85,4	—
Cu	31,7	14,6	14,6
	216,7	100,1	
3 H^2O	54	20,0	20,3
	270,7		

Denselben Krystallwassergehalt fand Freund im benzolschwefelsauren Kupfer.

Die freie *Xylolschwefelsäure* kann leicht durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt werden. Sie krystallisirt und ist in Wasser ausnehmend löslich.

Bei einer vorsichtig geleiteten Destillation zersetzt sich die Xylolschwefelsäure in ganz ähnlicher Weise wie die Benzolschwefelsäure, unter Regeneration von Xylol. Auf diese Weise wurde das chemisch reine Xylol gewonnen (s. oben). Ich will hier bemerken, dafs sich das Xylol auch schon in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure löst, namentlich leicht beim Erwärmen.

3. *Oxydation des Xylols durch doppelt-chromsaures Kali und Schwefelsäure.*

Nach den Versuchen von Hofmann *) bildet sich bei der Oxydation des Toluols durch Chromsäure *Benzoësäure*. Es war defshalb zu vermuthen, dafs das Xylol bei gleicher Behandlung *Toluylsäure* liefern würde. Wie aber der Ver-

*) Diese Annalen XCVII, 207.

such gelehrt hat, entsteht hierbei *Terephtalsäure*, nach der Gleichung :

$$\Theta^8H^{10} + \Theta^6 = \Theta^8H^6\Theta^4 + 2\,H^2\Theta.$$

Die nachfolgenden Versuche sind zum gröfseren Theile von Herrn L. Rösler schon vor mehreren Semestern angestellt und ausführlicher in dessen Inauguraldissertation beschrieben worden. Wie sich aber später herausgestellt hat, war das von Herrn Rösler benutzte Xylol sehr unrein, es enthielt namentlich eine grofse Menge Toluol. Erst nachdem die Versuche mit reinem Xylol wiederholt waren, konnten sie daher der Oeffentlichkeit übergeben werden.

Als das passendste Gemisch für die Oxydation des Xylols ergab sich, nach vielfach abgeänderten Versuchen, das folgende : 100 Grm. Xylol, 400 Grm. KO, 2 CrO^3, 550 Grm. Schwefelsäure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt. Man bringt das Gemisch in einen Kolben, der mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden ist, und erhitzt möglichst stark (z. B. mit einem dreifachen Gasbrenner), bis der Kolbeninhalt ganz grün geworden ist. Um das namentlich gegen das Ende auftretende Stofsen zu vermeiden, setzt man, nach Herrn Rösler, den Kolben auf eine flache eiserne Schale, deren Boden nur dünn mit Sand bedeckt ist. Man umgiebt dann den Kolben ganz mit Eisenfeilspänen. Diese Vorrichtung hat sich bei auch vielen anderen Versuchen als zweckmäfsig bewährt.

Nach mehrtägigem Kochen ist die ganze Menge der Chromsäure reducirt; man giebt dann noch etwas Wasser in den Kolben und destillirt zunächst das Xylol mit den Wasserdämpfen ab. Der Rückstand im Kolben wird abfiltrirt, in Soda gelöst und die *sehr stark* verdünnte Lösung mit Salzsäure gefällt. Nach 2 bis 3 maliger Wiederholung dieser Operation ist die niederfallende *Terephtalsäure* rein.

Die nachfolgenden Analysen sind mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

1)	0,2852	Grm.	gaben	0,6070	CO^2	und	0,1006	HO.
2)	0,2496	„	„	0,5325	„	„	0,0853	„
3)	0,2016	„	„	0,4286	„	„	0,0715	„
4)	0,2900	„	„	0,6103	„	„	0,1024	„
5)	0,2787	„	„	0,5892	„	„	0,0955	„
6)	0,2152	„	„	0,4587	„	„	0,0755	„
7)	0,3354	„	„	0,7151	„	„	0,1205	„

Berechnet			Gefunden						
			1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
C^8	96	57,8	58,0	58,0	57,9	57,4	57,7	58,1	58,2
H^6	6	3,6	3,9	3,8	3,9	3,9	3,8	3,8	3,9
O^4	64	38,6	—	—	—	—	—	—	—
	166	100,0.							

Die so gewonnene Terephtalsäure zeigte sich in jeder Hinsicht identisch mit der auf andere Weise erhaltenen *) (z. B. durch Behandeln des Römisch-Kümmelöles mit Chromsäure), was uns Herr Hugo Müller noch besonders bestätigte, dem wir unsere Beobachtungen vorlegten.

Das Chlorid unserer Terephtalsäure lieferte mit Alkohol den krystallisirten Aethyläther. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Benzoësäure sublimirte die Terephtalsäure in den so sehr characteristischen Zwillingskrystallen **).

Terephtalsaures Ammoniak, $C^8H^4(NH^4)^2O^4$, kann durch Auflösen der Säure in überschüssigem concentrirtem Ammoniak und langsames Verdunsten in kleinen, stark glänzenden Krystallen erhalten werden.

1) 0,2570 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben 0,4518 CO^2 und 0,1429 HO.

2) 0,3378 Grm. gaben 0,6010 CO^2 und 0,1832 HO.

*) Diese Annalen CXXI, 88.

**) Daselbst CXX, 343.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
C^8	96	48,0	47,9	48,5
H^{12}	12	6,0	6,2	6,5
N^2	28	14,0	—	—
O^4	64	32,0	—	—
	200	100,0.		

Terephtalsaurer Kalk, $C^8H^4Ca^2O^4 + 3\,H^2O$, wurde durch Zusetzen von Chlorcalcium zur concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes gefällt. Das einmal ausgeschiedene Salz ist in Wasser sehr wenig löslich. Es wurde in der nöthigen Menge siedenden Wassers gelöst und die beim Erkalten sich absetzenden kleinen Krystalle analysirt.

1) 0,4825 Grm. verloren bei 150° 0,0976 HO und hinterliefsen beim Glühen 0,1061 CaO.

2) 0,3635 Grm. verloren bei 150° 0,0745 HO und hinterliefsen beim Glühen 0,0796 CaO.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
$C^8H^4O^4$	164	80,4	—	—
Ca^2	40	19,6	19,7	19,7
	204	100,0		
$C^8H^4Ca^2O^4$	204	79,1	—	—
$3\,H^2O$	54	20,9	20,2	20,5
	258	100,0.		

Löslichkeitsbestimmungen des terephtalsauren Kalkes :

1) 15,7607 Grm. einer bei 6° gesättigten Lösung hinterliefsen bei 150° 0,0125 Rückstand.

2) 22,5585 Grm. Lösung hinterliefsen ebenso 0,0193 Rückstand.

1 Th. terephtalsaurer Kalk löst sich bei 6° in 1259,8 Th. Wasser.
„ „ „ „ „ „ „ „ „ 1167,8 „ „
Mittel = 1213,8.

Terephtalsaurer Baryt $C^8H^4Ba^2O^4 + 4\,H^2O$. — Wie das Kalksalz dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Bei langsamem Verdunsten erhält man kleine, concentrisch gruppirte Krystalltafeln; durch rasches Erkalten der heifs gesättigten Lösung scheidet sich nur ein weifses, kör-

niges Pulver ab. Einmal ausgeschieden, ist der terephtalsaure Baryt nur äufserst wenig in Wasser löslich. Er verliert sein Krystallwasser erst bei 150° vollständig und kann dann ohne Zersetzung auf 250° und darüber erhitzt werden.

1) 0,5551 Grm. verloren bei 150° 0,1076 HO und gaben 0,3489 BaO,SO^3.

2) 0,5050 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0,3258 BaO,CO^2.

	Berechnet		Gefunden	
			1)	2)
$C^8H^4O^4$	164	54,6	—	—
Ba^2	137,2	45,4	45,2	44,9
	301,2	100,0		
$C^8H^4Ba^2O^4$	301,2	80,7	—	
$4 H^2O$	72	19,3	19,4	
	373,2	100,0		

Löslichkeit des terephtalsauren Baryts :

1) 19,7426 Grm. der bei 5° gesättigten Lösung hinterliefsen bei 150° 0,0542 Grm. Rückstand.

2) 19,3410 Grm. hinterliefsen ebenso 0,0555 Grm. Rückstand.

1 Theil terephtalsaurer Baryt löst sich bei 5° in 347,5 Th. Wasser
1 Theil " " " " " " " 363,3 " "
Mittel = 355,4.

Demnach möchte das Steinkohlentheeröl ein sehr geeignetes Material abgeben zur Darstellung der Terephtalsäure. Man braucht zu diesem Zweck das Xylol nicht erst durch anhaltendes Fractioniren zu reinigen. Enthielte es noch etwas Toluol, so bekäme man nur ein mit Benzoësäure verunreinigtes Präparat. Um die Terephtalsäure von letzterer zu befreien, destillirt man sie mit einer grofsen Menge Wasser. Die Benzoësäure verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, die hierbei nicht flüchtige Terephtalsäure bleibt zurück. Durch wiederholtes Lösen und Fällen kann letztere dann vollkommen rein erhalten werden.

4) *Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol.*

Das Xylol nitrirt sich äufserst leicht. Wird seine Lösung in rauchender Salpetersäure in Wasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das nach langem Stehen Krystalle von *Dinitro-Xylol* absetzt. Das flüssige Oel besteht gröfstentheils aus *Mononitro-Xylol.*

Das *Mononitro-Xylol* ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Man erhält es rein, wenn man das Gemenge von Mono- und Dinitroxylol mit Wasser destillirt. Es verflüchtigt sich dann mit den Wasserdämpfen als ein schweres gelbes Oel.

Mono- und Dinitroxylol gehen durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure sehr leicht in *Trinitro-Xylol* über. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigt es den Schmelzpunkt 177°. Es ist identisch, wie schon H. Müller angab, mit dem Trinitropetrol von Bussenius und Eisenstuck. Diese Chemiker geben den Schmelzpunkt ihres allerdings nicht vollkommen reinen Trinitropetrols zu 169° an.

Durch Behandeln des Trinitroxylols mit Schwefelammonium erhält man das indifferente *Dinitroxylidin* $\text{Ɵ}^8H^7(N\text{Ɵ}^2)^2(NH^2)$ und das zweisäurige *Nitroxylendiamin* $\text{Ɵ}^8H^7(N\text{Ɵ}^2)(NH^2)^2$. Diese Verbindungen sind identisch mit den entsprechenden Derivaten des Trinitropetrols. Das *Dinitroxylidin* ist nichts anderes, als die von Bussenius und Eisenstuck beschriebene *) *„gelbe Base“*, für welche diese Chemiker die höchst unwahrscheinliche Formel $C^{18}H^{10}N^3O^9$ aufstellten. Aber abgesehen von der Unmöglichkeit, eine solche Formel vom Trinitroxylol abzuleiten, ist es uns unbegreiflich, wie diese Chemiker die einfache Beziehung ihrer „gelben Base“ zum Trinitroxylol haben übersehen können. Ihre eigene Analyse hätte sie zur Erkenntnifs der richtigen Formel leiten müssen.

*) Diese Annalen CXIII, 165.

	Berechnet für $C^8H^7(NO^2)^2(NH^2)$	Bussenius u. Eisenstuck (gefunden)	Berechnet für $C^{18}H^{10}N^8O^9$
C	45,5	46,2	46,6
H	4,3	4,7	4,3
N	19,9	19,6	18,1
O	30,3	—	31,0
	100,0		100,0

Dafs das Dinitroxylidin ein indifferenter Körper ist, hat nichts Ueberraschendes. Vom Dinitroanilin ist es längst bekannt, dafs es sich nicht mit Säuren verbindet.

Mit der eingehenderen Untersuchung der durch Reduction der Nitroxylolverbindungen entstehenden Basen ist Herr L. Luhmann soeben beschäftigt.

5) *Einwirkung von Brom auf Xylol.*

Herr A. Wahlforss hat das Monobromxylol dargestellt. Man verfährt nach seinen Versuchen am Besten in der Weise, dafs man das Xylol mit Wasser übergiefst und das Brom tropfenweise zufliefsen läfst. Um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, kühlt man das Gemisch durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Nach jedem Zusatz von Brom schüttelt man gehörig um und überläfst, wenn alles Brom eingetragen ist (auf 60 Grm. Xylol etwa 100 Grm. Brom), das Gemenge unter häufigem Umschütteln während einiger Stunden der Ruhe. Man zieht dann das schwere Oel ab und unterwirft es ohne Weiteres mit einer grofsen Menge Wasser der Destillation. Hierbei verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst reines Xylol. Sobald aber die übergehenden Oeltropfen in Wasser unterzusinken anfangen, wechselt man die Vorlage. Was jetzt übergeht ist reines Bromxylol, das man nur abzuheben und zu entwässern braucht, um es vollkommen rein zu haben. Auf diese einfache und bequeme Weise gewinnt man unmittelbar und ohne alles lästige Fractioniren reines Bromxylol.

0,4000 Grm. gaben 0,7583 CO^2 und 0,1883 HO.

	Berechnet		Gefunden
C^8	96	51,9	51,7
H^9	9	4,9	5,2
Br	80	43,2	—
	185	100,0	

Das Bromxylol ist eine farblose Flüssigkeit von 1,335 spec. Gewicht bei 21°. Es besitzt, namentlich in der Wärme, einen die Augen heftig zu Thränen reizenden, beifsenden Geruch. Es siedet unter nur geringer Zersetzung bei 212°.

Ueber die verschiedenen Derivate des Bromxylols, namentlich den Xylylalkohol, wird Herr A. Wahlforss später berichten.

Laboratorium in Göttingen, den 6. August 1864.

Vorläufige Notiz über das Methyl-Benzyl;

von *Rudolph Fittig.*

Vor einiger Zeit theilte ich die Resultate einiger Versuche mit, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Tollens über die Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe angestellt hatte. Wir machten bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dafs, trotz der unzweifelhaften Identität des Methyl-Phenyls mit dem Toluol, sich beim Aethyl-Phenyl wesentliche Verschiedenheiten vom Xylol zeigten, und sprachen die Vermuthung aus, dafs das gleich zusammengesetzte Methyl-Benzyl davon verschieden und dieses wahrscheinlich identisch mit dem Xylol sein würde. Ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Herrn E. Glinzer aus Cassel durch Zersetzung eines Gemisches von Bromtoluol (einer leicht darstellbaren, bei 180° constant siedenden Flüssigkeit) und Jod-

methyl mittelst Natrium das Methyl-Benzyl $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\CH^3\end{matrix}\right\}$ dargestellt und gefunden, dafs es in der That sehr verschieden vom Methyl-Phenyl $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ ist. Es siedet constant bei 139°, also um 6° höher als die isomere Phenylverbindung, und hat bei 19°,5 das spec. Gewicht 0,8621. Diese Zahlen stimmen mit den von Beilstein für das Xylol gefundenen scharf überein, und bei allen bis jetzt angestellten Versuchen hat sich das Methyl-Benzyl als identisch mit dem Xylol erwiesen.

Wir haben daraus die Sulfosäure dargestellt. Das Barytsalz derselben krystallisirte, wenn es ziemlich weit eingedampft war, in denselben kleinen Blättchen, wie das xylolschwefelsaure Salz. Wir hatten die Beobachtung gemacht, dafs unser Barytsalz, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, sich bei sehr allmäligem Erkalten in aufserordentlich characteristischen, harten, vollständig kugeligen Krystallaggregaten abschied. Als wir darauf das von Wahlforss aus Xylolschwefelsäure durch ziemlich weites Eindampfen dargestellte Salz zum besseren Vergleich wieder auflösten und eben so langsam erkalten liefsen, erhielten wir dieselben characteristischen Aggregate, welche von unserem Salze nicht zu unterscheiden, aber von den früher beschriebenen sternförmig vereinigten Nadeln des äthylphenylschwefelsauren Baryts total verschieden waren.

Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure liefert das Methyl-Benzyl eben so, wie das Xylol, schon in der Kälte ein Gemisch einer flüssigen Mononitroverbindung mit einer festen Dinitroverbindung, während das Aethyl-Phenyl bei gleicher Behandlung nur eine flüssige Mononitroverbindung gab. Die Dinitroverbindung des Methyl-Benzyls scheidet sich aus der verdünnten alkoholischen Lösung allmälig in prachtvollen, harten, stark glänzenden und defshalb sehr leicht

mefsbaren Krystallen ab, welche, wie es scheint, dem monoklinen System angehören. Sie schmelzen genau bei 93°. Daneben erhielten wir in geringer Menge eine andere, in langen Prismen krystallisirende Verbindung, welche einer Analyse zufolge dieselbe Zusammensetzung hat, deren Schmelzpunkt aber bei 123°,5 liegt.

Wir haben aufserdem noch das Aethyl-Benzyl $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ dargestellt. Es siedet constant bei 159° und scheint mit keinem der bis jetzt bekannten, mit dem Namen „Cumol" bezeichneten Kohlenwasserstoffe identisch zu sein, da der Siedepunkt dieser Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Ursprunge viel niedriger, zwischen 139 und 153°, liegen soll. Das gleich zusammengesetzte Mesitylen dagegen siedet nach Hofmann und Maule bei 158 bis 160°.

Die Untersuchung dieser durch Synthese dargestellten und so leicht rein zu erhaltenden Kohlenwasserstoffe scheint uns einen interessanten Aufschlufs über die Ursache vieler bis jetzt unverständlicher Isomerieen und über das Wesen der Homologie zu liefern. Wir werden in kurzer Zeit ausführlichere Mittheilungen darüber machen.

Laboratorium in Göttingen, den 8. August 1864.

Ueber das Verhalten des Monochlorbenzols zu alkoholischer Kalilösung;

von *Demselben.*

In einer vor Kurzem publicirten Abhandlung über die Bildung von Phenol aus Benzol *) giebt Church an, dafs

*) Diese Annalen CXXVIII, 216.

das Monochlorbenzol sich mit heifser alkoholischer Kalilösung unter energischer Reaction in Phenol und Chlorkalium zersetze. Dadurch schien die bereits wiederholt ausgesprochene Vermuthung bestätigt zu werden, dafs das Monochlorbenzol identisch mit dem bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol entstehenden Chlorphenyl sei. Um so mehr mufste es daher auffallen, dafs die letztere Verbindung bei Riche's Untersuchungen *) von alkoholischer Kalilösung durchaus nicht verändert wurde.

Seit längerer Zeit mit dem Studium der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe beschäftigt, lag es mir daran, Gewifsheit über das Verhalten der gechlorten Producte zu alkoholischem Kali zu erhalten. Ich veranlafste defshalb Herrn Dr. Schmid, den Versuch von Church mit reinem Chlorbenzol zu wiederholen, welches nach der vortrefflichen Methode von Hugo Müller bereitet war und constant zwischen 135 und 137^0 siedete. Da beim Vermischen mit einem Ueberschufs einer concentrirten alkoholischen Kalilösung keine Erwärmung stattfand, wurde die Flüssigkeit sechs Stunden lang am umgekehrten Liebig'schen Kühler im Sieden erhalten. Während dieser Zeit und auch beim Erkalten schied sich kein Chlorkalium ab. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde auf Wasserzusatz die ganze Menge des Chlorbenzols unverändert wieder abgeschieden, und die davon getrennte alkalische Lösung gab mit Salzsäure auch nicht die geringste Spur von Phenol.

Das reine Monochlorbenzol wird demnach von alkoholischer Kalilösung eben so wenig angegriffen, wie die von Riche untersuchte Verbindung. Church wandte aber, wie er ausdrücklich angiebt, *rohes* gechlortes Benzol, also viel-

---

*) Diese Annalen CXXX, 256.

leicht ein mit Phenol verunreinigtes Product an. Jedenfalls verdankt das erhaltene Phenol seinen Ursprung nicht dem in dem Rohproduct enthaltenen Monochlorbenzol.

Laboratorium in Göttingen, Ende Juli 1864.

Ueber die bromhaltigen Derivate des Benzols und seiner Homologen;

von *A. Riche* und *P. Bérard* *).

Die Untersuchung der bromhaltigen organischen Verbindungen bietet ein gewisses Interesse wegen der Derivate, welche man aus ihnen erhalten kann. Diese Untersuchung ist für die Producte aus der Reihe der fetten Säuren weit vorgeschritten, aber sie ist es viel weniger für die Körper, welche der Reihe der sogenannten aromatischen Säuren angehören. In dieser ersten Arbeit haben wir uns nur mit den bromhaltigen Derivaten des Benzols und seiner Homologen beschäftigt, und wir wollen hier kurz die Resultate angeben, zu welchen wir gekommen sind.

Benzol. — Man kennt bereits das einfach-, das zweifach- und das dreifach-gebromte Benzol; es ist uns gelungen, auch *das vierfach-gebromte Benzol* $C_{12}H_2Br_4$ zu erhalten.

Für seine Darstellung läfst man zuerst Brom auf Benzol in einem Kolben mit langem Halse, so dafs man kein Brom verliere, einwirken. Man erhält auf diese Art zweifach-gebromtes Benzol, und unter diesen Umständen, wenn man

*) Compt. rend. LIX, 141.

das Gemische kochen läfst, geht die Substitution von Brom an die Stelle von Wasserstoff nicht weiter. Die hierbei erhaltene krystallinische Masse wird mit einem grofsen Ueberschufs von Brom in zugeschmolzenen Röhren gegen 150° erhitzt, so lange noch Bromwasserstoff entwickelt wird. Nach einiger Zeit erfüllen sich die Röhren mit kleinen Krystallen, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt, und da sie in dieser Flüssigkeit nur wenig löslich sind, kann man sie auf diese Art vollständig von dem unangegriffen gebliebenen zweifach-gebromten Benzol trennen, welches in Alkohol leicht löslich ist. Das vierfach-gebromte Benzol bildet schöne seideartige, leichte und sehr weifse Krystalle, deren Erstarrungspunkt bei ungefähr 160° liegt und die sich zu Flocken verflüchtigen.

Es wird durch rauchende Salpetersäure bei dem Kochen mit derselben angegriffen, und giebt dann ein krystallinisches Product, welchem nach der Analyse die Formel $C_{12}H(NO_4)Br_4$ zukommt. Aus einfach-gebromtem Benzol hatte Couper durch Behandlung mit Salpetersäure ein krystallinisches Product von der Zusammensetzung $C_{12}H_4BrNO_4$ erhalten. Bei Behandlung mit Reductionsmitteln giebt dasselbe Bromanilin, welches wir gut krystallisirt erhalten haben, und für welches wie auch für das Platindoppelsalz die Analyse ausgeführt wurde. Das zweifach-gebromte Benzol, von welchem wir nach dem oben beschriebenen Verfahren grofse Mengen dargestellt haben, wird gleichfalls durch rauchende Salpetersäure angegriffen und giebt ein krystallinisches Product, dessen Formel nach den Resultaten der Analyse $C_{12}H_3(NO_4)Br_2$ ist. Diese Nitroverbindung wird durch alkoholische Lösung von Schwefelammonium angegriffen, und man erhält eine Base, welche die wesentlichen Eigenschaften des Bibromanilins zeigte.

Bekanntlich vereinigen sich das Benzol und das Brom unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen zu einer Verbindung $C_{12}H_6\,3\,Br_2$ und giebt diese Verbindung bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung dreifach-gebromtes Benzol $C_{12}H_3Br_3$. Nach Laurent ist der letztere Körper krystallinisch, nach Mitscherlich ein stark riechendes Oel. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs erhielten wir einen gut krystallisirten Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_3Br_3$ genau entsprechend gefunden wurde.

Xylol. — Nachdem wir Xylol aus Steinkohlentheeröl nach den bekannten Verfahren dargestellt hatten, suchten wir die bromhaltigen Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten. Das Brom wirkt sehr lebhaft auf das Xylol ein, aber bis jetzt haben wir als Resultate dieser Einwirkung nur flüssige Producte erhalten können, die sich bei der Destillation zersetzen. Nur wenn man drei bis vier Tage lang ein Gemische von Xylol und Brom sich selbst überläfst, dann durch Behandlung mit Kali und Wasser das entstandene bromhaltige Oel vom überschüssigen Brom scheidet und auf es nun Salpetersäurehydrat einwirken läfst, erhält man beträchtliche Mengen eines krystallinischen Körpers, welchem nach wiederholten Analysen die Formel $C_{16}H_6(NO_4)Br_3$ zukommt.

Cumol. — Aus Steinkohlentheeröl dargestelltes Cumol wird durch Brom lebhaft angegriffen. Nach Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs mit 6 Aeq. Brom unter schwachem Erwärmen im Wasserbad kann man durch Anwendung einer Kältemischung Krystalle sich ausscheiden lassen, deren Analyse zu der Formel $C_{18}H_9Br_3$ führte.

Behandelt man das Cumol mit 4 Aeq. Brom und überläfst das Gemische einige Tage bis zur fast vollständigen Entfärbung sich selbst, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure sich stark erwärmt,

rothe Dämpfe entwickelt und dann beim Erkalten eine grofse Menge Krystalle ausscheidet, deren mehrfach wiederholte Analyse zu der Formel $C_{18}H_8(NO_4)_2Br_2$ führte. Diese Verbindung wird durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung angegriffen, und Schwefel scheidet sich aus; es bleibt nach dieser Einwirkung eine Verbindung, die sich in siedender Chlorwasserstoffsäure löst und aus dieser Lösung sich bei dem Erkalten derselben fast vollständig wieder abscheidet.

Cymol. — Wir haben das Cymol nach den zwei bekannten Verfahren dargestellt.

1) Aus Campher mittelst Chlorzink. Dieser Kohlenwasserstoff wird durch Brom leicht angegriffen, und die Flüssigkeit erfüllt sich mit Krystallen, wenn man etwa 4 Aeq. Brom einwirken läfst. Das mittelst Alkohol gereinigte Product ergab bei der Analyse genau die Zusammensetzung des zweifach-gebromten Cymols $C_{20}H_{12}Br_2$.

2) Aus Römisch-Kümmelöl mittelst Kali. Unter den eben angegebenen Umständen konnten wir niemals die im zunächst Vorhergehenden beschriebene Verbindung erhalten. Aber durch Vergröfserung der Menge des Broms haben wir sehr kleine Mengen eines krystallinischen Products erhalten, welches mehr Brom enthielt als das vorhergehende und dessen Formel wir noch nicht angeben können.

Das Cymol aus Campher und das aus Römisch-Kümmelöl scheinen somit verschiedene Derivate zu geben, und die Aufklärung dieses Punctes wird für uns der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Versuche über Harnstoff- und Ammoniak-Bestimmung im Harn, insbesondere der Pflanzenfresser;

von Dr. *F. Rautenberg.*

(Mitgetheilt von W. Henneberg aus dem Laboratorium der landwirthschaftl. Versuchsstation Weende-Göttingen.

I. *Harnstoff-Bestimmung.*

In einem Artikel des CXXIV. Bandes dieser Annalen : „über die Bestimmung von Hippursäure, Harnstoff und Kochsalz im Harn der Pflanzenfresser von W. Henneberg, F. Stohmann und F. Rautenberg“ ist die Vermuthung ausgesprochen worden (S. 194), dafs die zur genauen Titrirung des Harnstoffs in kochsalzhaltigem Harn nach Liebig'schem Verfahren erforderliche Entfernung des Chlors sich vielleicht durch Zuhülfenahme einer Correctionstabelle werde umgehen lassen, welche angiebt, um wie viel bei einem gewissen Gehalt des Harns an Harnstoff einerseits, an Kochsalz andererseits die zum Austitriren verbrauchte Quantität Quecksilberlösung gröfser oder kleiner anzunehmen ist, um auf die richtigen Zahlen für Harnstoff zu kommen.

Auf meine Veranlassung hat sich der Eine meiner früheren Mitarbeiter, Dr. Rautenberg, im vorigen Jahre der Aufgabe unterzogen, experimentell zu prüfen, ob und wie weit diese Vermuthung begründet sei. Nachdem mein junger strebsamer Freund und Assistent leider im October 1863 dem Nervenfieber unterlegen, sehe ich mich veranlafst, statt seiner die gewonnenen nicht unwichtigen Resultate mitzutheilen.

Zuerst wurde durch eine umfassende Reihe von Titrationen, die sich auf die verschiedenartigsten Gemische von Harnstoff-, Kochsalz- und Glaubersalzlösungen bezogen, ermittelt, dafs nur innerhalb sehr enger Mischungsverhältnisse

daran zu denken gewesen wäre, auf dem beabsichtigten Wege zum Ziel zu kommen. Insbesondere ergab sich der störende Umstand, dafs bei hohem Kochsalzgehalt der Mischung (z. B. 5 CC. 2proc. Harnstoff- und 10 CC. 2proc. Kochsalzlösung) die Endreaction mit Sodalösung : Entstehung eines gelben Niederschlags beim Zusammenbringen mit dem quecksilberhaltigen Probetropfen, — nicht mehr scharf, sondern von einem Probetropfen zum andern verschwimmend hervortrat.

Die Benutzung des bekannten Verhaltens, dafs *Sublimat*, im Gegensatz zu salpetersaurem Quecksilberoxyd, *durch Natron-Bicarbonat nicht gefällt wird*, liefs den Zweck dann in weit einfacherer Weise erreichen. Man wendet nämlich statt des bisher gebräuchlichen einfach-kohlensauren, *das doppelt-kohlensaure Natron als Erkennungsmittel des Quecksilber-Ueberschusses* an und operirt im Uebrigen ganz nach der Modification des Liebig'schen Verfahrens, welches von uns a. a. O. beschrieben ist und wesentlich auf Folgendes hinausläuft.

Von der harnstoffhaltigen Flüssigkeit werden zwei Proben à 15 CC. abgemessen. Die eine davon säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normal-Quecksilberlösung (30 CC. = 15 CC. 2proc. Harnstofflösung) hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten CC. Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz. — Die zweite Probe dient zum Ausfällen des Harnstoffs. Man läfst die Quecksilberlösung, ohne vorhergehende Ansäuerung der Probe, allmälig zufliefsen und bewirkt die Neutralisation der beim Entstehen des Harnstoff-Quecksilberoxyds freiwerdenden Salpetersäure durch successiven Zusatz kleiner Mengen von reinem präcipitirten kohlensauren Kalk. Zur Prüfung, ob aller Harnstoff ausgefällt ist, bringt man mit dem Glasstabe einen starken Probetropfen auf eine sorgfältig gereinigte, an der

Unterseite dicht mit Asphaltfirnifs überzogene Glasplatte und bedeckt denselben mit einem Tropfen in Wasser aufgerührten doppelt-kohlensauren Natrons, wobei das Erscheinen der ersten deutlichen Spuren einer gelben Färbung die Beendigung der Reaction anzeigt. — Um das als Reagens angewandte Natron-Bicarbonat bequem zur Hand zu haben und von einfach-kohlensaurem Salze möglichst frei zu halten, verfahren wir folgendermafsen : Das käufliche Salz wird fein zerrieben in ein trichterförmig ausgezogenes weites Röhrenstück gebracht, in dessen Spitze ein Asbestpropfen steckt und welches man unten durch ein Caoutchoucröhrchen mit Quetschhahn, oben durch einen Caoutchouckork verschlossen hält. Nachdem das Salz vor jedesmaligem Gebrauch einige Male mit kleinen Portionen Wasser ausgewaschen, nimmt man davon mit dem Glasstabe in ein kleines Becherglas herüber und fügt so viel Wasser hinzu, dafs beim Durchrühren ein dünner Brei entsteht, den man direct zum Bedecken des Probetropfens verwendet.

Die nachstehenden Versuche werden den Beweis liefern, dafs der Einflufs des Sublimats — in welchen sich das Kochsalz des Harns beim Zusammenbringen mit salpetersaurem Quecksilber umsetzt — auf die Harnstoffbestimmung bei Anwendung von doppelt-kohlensaurem Natron fast vollständig verschwindet. Man ist dabei im Stande, den Harn bis auf 0,1 bis 0,2 CC. Quecksilberlösung (= 1 bis 2 Milligrm. Harnstoff) mit Sicherheit auszutitriren, während wir uns früher begnügen mufsten, Unterschiede von $^1/_2$ zu $^1/_2$ CC. Quecksilberlösung (= 5 Milligrm. Harnstoff) festzustellen. — Versuche mit Harn des Menschen und der Fleischfresser liegen zwar bis dahin nicht vor, doch kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs die Reaction mit doppelt-kohlensaurem Natron sich auch bei diesen Harnarten bewähren wird.

Analytische Belege.

A. *Titer der Quecksilberlösung und Correction für Verdünnung.*

1) 15 CC. zweiprocentiger Harnstofflösung erforderten 29,6 CC. Quecksilberlösung. — Einfach-kohlensaures Natron ergab denselben Titer.

2) 10 CC. Harnstoff + 5 CC. Wasser. Quecksilber verbraucht 20,4 CC. statt $29,6 \cdot {}^2/_3 = 19,7$ nach der vorigen Bestimmung, daher Correction für Verdünnung $\frac{20,4 - 19,7}{29,6 - 20,4} =$ 0,08 CC. für jedes weniger als 29,6 verbrauchte CC.

3) 7,5 CC. Harnstoff + 7,5 CC. Wasser. Quecksilber verbraucht 15,6 CC. statt $\frac{29,6}{2} = 14,8$; mithin Correction für Verdünnung 0,06.

4) 5 CC. Harnstoff + 10 CC. Wasser. Quecksilber verbraucht 10 CC. statt 9,9; Correction für Verdünnung = 0,04. (Einfach-kohlensaures Natron gab dasselbe Resultat.)

Aus diesen Bestimmungen folgt, dafs für jedes CC. Quecksilberlösung, welches weniger als 29,6 bis zum Eintreten der Endreaction erforderlich, von der im Ganzen verbrauchten Anzahl CC. abzuziehen ist :

0,08 CC. bei einem Minderverbrauch unter 10 CC.
0,06 „ „ „ „ von 10 bis 15 CC.
0,04 „ „ „ „ von 15 bis 20 CC.

Wie man sieht, bestätigt sich hier die frühere Wahrnehmung (a. a. O. S. 191), dafs der Corrections-Coëfficient mit zunehmender Verdünnung abnimmt; der Durchschnittswerth 0,06 stimmt mit dem a. a. O. für eine Quecksilberlösung, wovon 30,5 CC. = 15 CC. zweiprocentiger Harnstoff, angegebenen überein. Bei den folgenden Versuchen sind je nach dem Quecksilberverbrauch die Coëfficienten 0,08, 0,06, 0,04 (*nicht der Durchschnittswerth*) in Rechnung gestellt.

B. *Harnstoffbestimmungen in Mischungen von Harnstoff- und Kochsalz-Lösungen.*

1) 5 CC. zweiprocentige Harnstoff- + 8,6 CC. zweiprocentige Kochsalzlösung + 1,4 CC. Wasser = 15 CC.

Quecksilberlösung verbraucht bis zum Auftreten der bleibenden Trübung in der angesäuerten Probe : 5,2, 5,25, 5,3 CC. in drei verschiedenen Versuchen, durchschnittlich 5,25 CC. = Correction für Kochsalz. — Quecksilberlösung verbraucht bis zum Erscheinen der Reaction mit doppeltkohlensaurem Natron in drei Versuchen übereinstimmend 15,8 CC.; mithin Correction für Verdünnung (29,6 — 15,8). 0,06 = 0,83.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		15,80 CC.
Correction für Kochsalz	5,25 }	6,08 CC.
Correction für Verdünnung	0,83 }	
	Rest für Harnstoff	9,72 CC.

statt $\frac{29,6}{3}$ = 9,87 CC. nach der Rechnung.

2) 5 CC. Harnstoff + 4,5 CC. Kochsalz + 5,5 CC. Wasser = 15 CC.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		13,4 CC.
Correction für Kochsalz	2,75 }	3,4 CC.
Correction für Verdünnung *)	0,65 }	
	Rest für Harnstoff	10,0 CC.

statt 9,87 berechnet.

Ein Gegenversuch mit *einfach-kohlensaurem Natron* ergab :

Quecksilber im Ganzen verbraucht		12,5 CC.
Correction für Kochsalz	2,75 }	3,43 CC.
Correction für Verdünnung	0,68 }	
	Rest für Harnstoff	9,07 CC.

mithin 0,8 CC. zu wenig gegen 0,1 CC. bei Anwendung von Bicarbonat.

3) 7,5 CC. Harnstoff + 8,6 CC. Kochsalz = 15,1 CC.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		20,7 CC.
Correction für Kochsalz	5,2 }	5,9 CC.
Correction für Verdünnung	0,7 }	
	Rest für Harnstoff	14,8 CC.

wie berechnet.

---

*) (29,6 — 13,4) . 0,04 = 0,65.

4) 10 CC. Harnstoff + 5 CC. Kochsalz = 15 CC.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		23,45 CC.
Correction für Kochsalz	3,05 }	3,54 CC.
Correction für Verdünnung	0,49 }	
	Rest für Harnstoff	19,91 CC.

statt 29,6 . $^2/_3$ = 19,73 CC. berechnet.

Eine frühere Titration derselben Mischung unter Anwendung von Soda und mit einer Quecksilberlösung, von welcher 30,0 CC. = 15,0 CC. Harnstoff, hatte ergeben :

Quecksilber im Ganzen verbraucht		22,5 CC.
Correction für Kochsalz	3,1 }	3,7 CC.
Correction für Verdünnung	0,6 }	
	Rest für Harnstoff	18,8 CC.

statt 20,0 CC. berechnet, mithin 20,0 — 18,8 = 1,2 CC. zu wenig, gegen 0,2 C. zu viel bei dem vorigen Versuch.

C. *Versuche mit Rinderharn.*

1) a. 200 CC. frischer Harn von 1,040 spec. Gewicht bei 17,5° C. mit Salpetersäure angesäuert; zur Austreibung der Kohlensäure erwärmt; mit Magnesia neutralisirt; abgekühlt auf 17,5° C.; zu 220 CC. aufgefüllt; mit 30 CC. salpetersaurem Eisenoxyd versetzt; filtrirt; 150 CC. Filtrat mit Barytwasser zu 225 CC. aufgefüllt; filtrirt; von dem Filtrat je 15 CC., entsprechend 8 CC. Harn, zu den Titrationen angewandt (siehe l. c. S. 187). — Titer der Quecksilberlösung: 1 CC. = 10,14 Milligrm. Harnstoff.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		4,6 CC.
Correction für Kochsalz	0,7 }	1,7 CC.
Correction für Verdünnung	1,0 }	
	Rest für Harnstoff	2,9 CC.

= 29,4 Milligrm. Harnstoff in 8 CC. Harn = 0,367 Grm. in 100 CC.

b. Derselbe Harn vor der Behandlung mit Salpetersäure u. s. w. mit 0,500 Grm. Harnstoff pro 100 CC. versetzt.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		8,4 CC.
Correction für Kochsalz	0,7 }	1,55 CC.
Correction für Verdünnung	0,85 }	
	Rest für Harnstoff	6,85 CC.

= 69,45 Milligrm. Harnstoff in 8 CC. = 0,868 Grm. in 100 CC. Harn. Demnach wiedergefunden : zugesetzter Harnstoff 0,868 — 0,367 = 0,501 Grm. statt 0,500 Grm.

2) a. Rinderharn von 1,019 spec. Gewicht. Mit Salpetersäure u. s. w. behandelt, wie 1), nur schliefslich, statt auf 225, auf 210 CC. aufgefüllt, so dafs 15 CC. letztes Filtrat = 9 CC. Harn.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		9,40 CC.
Correction für Kochsalz	2,35	3,16 CC.
Correction für Verdünnung	0,81	
	Rest für Harnstoff	6,24 CC.

= 63,27 Milligrm. Harnstoff in 9 CC. = 0,703 Grm. in 100 CC. Harn.

b. Derselbe Harn mit 1,000 Grm. Harnstoff pro 100 CC. ersetzt.

Quecksilber im Ganzen verbraucht		17,9 CC.
Correction für Kochsalz	2,8	3,0 CC.
Correction für Verdünnung	0,7	
	Rest für Harnstoff	14,9 CC.

= 151,1 Milligrm. Harnstoff in 9 CC. = 1,679 Grm. in 100 CC. Harn. Gefunden : zugesetzter Harnstoff 1,679 — 0,703 = 0,976 Grm. statt 1,000.

II. *Ammoniak-Bestimmung.*

Die von Neubauer (Harnanalyse, 4. Aufl., S. 179) empfohlene Bestimmung des Ammoniaks nach der Schlösing'schen Methode hat den Uebelstand, dafs ein längerer (48stündiger) Zeitraum vergeht, bis die Operation beendet ist. Mit Rücksicht darauf hat F. Mohr (Titrirmethode, 2. Aufl., S. 517) ein Verfahren vorgeschlagen, welches wesentlich darin besteht, dafs man den genau neutralisirten Harn mit einer abgemessenen Menge titrirter Kalilösung kocht und statt der Alkalität des entweichenden Ammoniaks die restirende Alkalität des zugesetzten Kali's mifst. Die Ausführung bei saurem menschlichem Harn ist von Mohr folgendermafsen beschrieben :

„100 CC. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lackmuspapier genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das Fünffache dieses Volums Inhalt haben mufs, setzt 10 CC. Normalkali zu (47,1 Grm. KO im Liter) und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Es ent-

wickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen läfst. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, läfst man etwas erkalten und giefst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt diefs unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und stumpft das noch freie Alkali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen eines violetten Lackmuspapiers. Sobald diefs keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsäure von den 10 CC. Normalkali ab und berechnet den Rest auf Ammoniak".

Die von Mohr ausgeführten Controlversuche beschränken sich, so viel aus unserer Quelle zu entnehmen, auf die wiederholte Untersuchung eines und desselben Menschenharns, wobei übereinstimmende Resultate erhalten wurden; über correspondirende Bestimmungen nach der Schlösing-Neubauer- oder Boussingault'schen *) Methode, oder aber mit Harn, dem eine bestimmte Quantität Ammoniaksalz zugesetzt war, findet sich nichts angegeben.

Da uns die Einfachheit und rasche Ausführbarkeit des Mohr'schen Verfahrens für unsere Untersuchungen über die Ernährung des Rindes sehr willkommen gewesen wäre, so habe ich Dr. Rautenberg nach Beendigung der vorhin mitgetheilten Versuche zu einer eingehenderen Prüfung desselben veranlafst.

Als Resultat hat sich herausgestellt, dafs die Methode auf *Rinderharn nicht anwendbar* ist. Zur Rechtfertigung dieses Ausspruchs verweise ich auf die Zahlen der weiter unten folgenden Tabelle. Man ersieht daraus, dafs das

---

*) Mémoires de chimie agricole p. 285. Das Wesentliche der Methode ist : Kochen des Harns mit Kalkmilch oder Sodalösung im luftleeren Raume und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure.

Mohr'sche Verfahren — bei den mannigfaltigsten Modificationen desselben : Kochen mit Aetzkali oder kohlensaurem Natron im Kolben nach Vorschrift, oder im Vacuum, oder im Wasserstoffstrom, Abdampfen zur Trockne an der Luft oder im Vacuum, diese Operationen mit verschiedenen Zusatzmengen von Kali, bei verschiedener Dauer der Einwirkung u. s. w. ausgeführt — im Vergleich mit den Methoden von Schlösing-Neubauer und von Boussingault constant einen Ammoniak-Ueberschufs und zwar meistens einen sehr bedeutenden giebt. Beide letztere Methoden aber sind von deren Erfindern sowohl als auch nochmals von Rautenberg sorgfältig geprüft; ohne auf die hiesigen Controlversuche näher einzugehen, mache ich nur darauf aufmerksam, dafs nach der unten mitgetheilten Tabelle die auf die eine oder andere Weise gefundenen Ammoniakmengen in der Regel sehr gut übereinstimmen. — Der Ammoniak-Ueberschufs, den man bei dem Mohr'schen Verfahren findet, hat wohl offenbar darin seinen Grund, dafs gewisse ursprünglich neutrale „Extractivstoffe“ des Rinderharns durch die Einwirkung der Alkalien in Producte von saurer Natur übergeführt werden, welche dem zugesetzten Alkali theilweise seine Alkalität benehmen; Harnstoff und Hippursäure kommen dabei, wie sich Rautenberg durch besondere Versuche überzeugt hat, nicht in Frage. — Bei menschlichem Harn scheint das Verfahren Mohr's, wie aus der Tabelle ebenfalls hervorgeht, eher anwendbar zu sein; doch reichen die wenigen von Rautenberg angestellten Versuche noch keineswegs aus, um ein begründetes Urtheil fällen zu können.

Der Ammoniakgehalt des Rinderharns bewegt sich nach den hier vorliegenden Bestimmungen, zu denen Harn von verschiedenartigsten Individuen (Kühen und Schnittochsen) bei verschiedenartigstem Winterfutter gedient hat, in den Grenzen : 0 bis 0,009 pC., während von Boussingault

(a. a. O.) 0,006 bis 0,010 pC. gefunden sind. Auf das bisher von uns beobachtete Maximum der 24 stündigen Harnmenge : 50 Zollpfund = 25000 Grm. bezogen *), beträgt 0,01 pC. nicht mehr als 2,5 Grm. NH_3 oder 2,1 Grm. N per Tag. Wir schliefsen daraus, dafs das Ammoniak des Harns bei Untersuchungen über den Stickstoff-Kreislauf im Körper des Rindes keiner besonderen Berücksichtigung bedarf.

Art des Harns.	Spec. Gew.	Ammoniak (Gewichtsproc. NH_3) gefunden nach der Methode von :									
		Schlösing-Neubauer nach 48- | 72- | 96- stündigem Stehen mit Kalkmilch			Boussingault	F. Mohr					
		48-	72-	96-		mit Kali gekocht	mit Soda gekocht	mit Kali im Wasserstoffstrom gekocht	mit Kali abgedampft an der Luft	mit Soda desgl.	mit Soda abgedampft im Vacuum
Rinderharn	1,031	0,009	—	—	—	—	—	—	0,026	0,035	—
Desgl.	1,029	0,009	—	—	0,009	—	—	—	0,027	0,035	0,019
Desgl.	1,033	Spur	—	—	—	—	—	—	0,032	0,044	—
Desgl.	1,034	0,002	—	0,005	0,005	0,007	0,026	—	0,012	0,033	0,020
Desgl.	1,033	—	0,005	0,003	0,003	0,009	—	—	0,020	—	0,019
Desgl. a)	1,033	0,004	—	—	—	0,031	—	—	—	—	—
Desgl. b)	1,033	0,006	—	—	—	0,017	—	—	—	—	—
Desgl. c)	1,033	0,006	—	—	—	0,027	—	—	—	—	—
Desgl.	1,029	0,006	—	—	—	0,026	—	0,032	—	—	—
Desgl.	1,017	0,003	—	—	0,003	—	—	—	—	—	—
Desgl.	1,009	—	0	—	0,002	—	—	—	—	—	—
Desgl.	1,033	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Menschenharn	1,028	0,111	—	—	0,103	0,079	—	—	—	—	0,098
Desgl.	1,025	0,078	—	—	0,077	0,047	—	—	—	—	0,068

a) Harn im natürlichen Zustande, b) nach Behandlung mit Thierkohle in der Kälte, c) desgl. in der Wärme.

Weende, 9. Juli 1864.

*) Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, II. Heft, S. 449.

Ueber ein Aethylderivat des Hydantoïns und die Bildung der Hydantoïnsäure aus Glycocoll;

von *W. Heintz.*

Sowie unter Wasseraufnahme aus dem Kreatin Harnstoff und Sarkosin gebildet werden, so dürfte vielleicht auch umgekehrt, wenn Sarkosin und Harnstoff unter geeigneten Umständen auf einander wirken, unter Wasserabgabe Kreatin wieder erzeugt werden können. Dieser Gedanke veranlafste mich zu einem Versuch in dieser Richtung. Da mir jedoch im Augenblick Sarkosin nicht zu Gebote stand, so wählte ich Aethylglycocoll zu dem Versuch, hoffend, einen dem Kreatin homologen Körper zu erhalten.

Um die Wasserausscheidung aus einem Gemenge von Aethylglycocoll und Harnstoff zu bewirken, bediente ich mich der Wärme, und zwar einer Temperatur von 120° C., die ich gegen das Ende der Erhitzung allmälig auf 125° C. steigen liefs. Freilich verhehlte ich mir nicht, dafs der Harnstoff schon bei dieser Temperatur anfängt sich zu zersetzen, dafs also die Bildung eines Methyl-Kreatins auf diesem Wege immerhin zweifelhaft war. Indefs hoffte ich in dem Falle, wenn dieser Zweifel sich gerechtfertigt zeigen würde, statt eines Homologen des Kreatins ein solches des Hydantoïns oder der Hydantoïnsäure *) zu erhalten, und diese Hoffnung hat sich in der That verwirklicht.

Mischt man äquivalente Mengen von Aethylglycocoll und Harnstoff mit einander, und erhitzt man die Mischung, so schmilzt sie, und dunstet lange Zeit Ammoniak ab. Zu

) Diese Annalen CXXX, 160.

gleicher Zeit entweichen aber auch Dämpfe des Productes der Einwirkung der beiden Körper aufeinander.

0,7914 Grm. der Mischung wogen nach achtstündigem Erhitzen bis 120°, zuletzt 125° C., nur noch 0,3672 Grm. Es war also über die Hälfte des Gewichts der Mischung verflüchtigt worden.

Der Rückstand löste sich im Wasser leicht auf und krystallisirte beim langsamen Verdunsten der Lösung an der Luft in deutlichen Krystallen.

Wegen der Flüchtigkeit dieser Substanz mufs, wenn man möglichst wenig Verlust erleiden will, die Erhitzung jener Mischung in einer Retorte geschehen. Diefs bewährte sich bei einem zweiten Versuche, welchen ich mit etwas gröfseren Quantitäten ausführte. Das hierbei gewonnene Destillat, welches viel Wasser enthielt, weil ich die Mischung in wässeriger Lösung in die Retorte gebracht hatte, enthielt viel Ammoniak, aber nicht Aethylamin. Denn mit Salzsäure zur Trockne verdunstet hinterblieb ein Rückstand, der an der Luft nicht zerflofs. Auch die geringe Menge Substanz, die zurückblieb, als derselbe mit Aetheralkohol extrahirt und die Lösung verdunstet wurde, zerflofs nicht an der Luft.

Den Rückstand in der Retorte behandelte ich mit absolutem Alkohol, welcher eine kleine Menge einer in kleinen Nadeln krystallisirten Substanz ungelöst liefs, die unter dem Mikroscop als Prismen mit grader Endfläche erschienen. In Wasser waren diese Krystalle leicht löslich und krystallisirten beim freiwilligen Verdunsten der Lösung theils in gestreckten rhombischen, theils in rechtwinkeligen Täfelchen.

Da die ganze mir zu Gebote stehende Menge dieser noch unreinen Substanz nur einige Decigramme betrug, so war an eine nähere Untersuchung derselben nicht zu denken. Vielleicht war sie aber das gewünschte Homologe des Kreatins. Zur Gewinnung desselben in zur Untersuchung ge-

nügender Menge hätte ich grofse Massen Aethylglycocoll verwenden müssen, die mir noch nicht zu Gebote stehen.

Die alkoholische Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht und in wenig Wasser gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich ziemlich grofse tafelförmige Krystalle aus, die aus einer Mischung von Alkohol mit dem anderthalbfachen Volum Aether umkrystallisirt wurden.

Diese Krystalle sind der *Aethyl-Oxäthylenharnstoff* oder das Aethylderivat des Hydantoïns, welches Zersetzungsproduct der Harnsäure von Baeyer als Oxäthylenharnstoff erkannt worden ist.

Die Analyse dieser Substanz, die nur schwer ohne Verlust von der letzten Spur Wasser befreit werden kann, weil sie bei 100° C. schon merklich flüchtig ist, und die daher zu den Analysen nur bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen worden war, hat folgende Resultate ergeben, welche eben wegen eines geringen Rückhalts an Wasser etwas mehr, als bei meinen Analysen gewöhnlich, von der Rechnung abweichen.

I. 0,1974 Grm. derselben gaben 0,3862 Kohlensäure und 0,1146 Wasser.

II. 0,2300 Grm. lieferten 0,3457 Platin.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	46,45	46,87	5 Ɵ
Wasserstoff	6,45	6,25	8 H
Stickstoff	21,36	21,88	2 N
Sauerstoff	25,74	25,00	2 Θ
	100,00	100,00.	

Daraus folgt folgende empirische Formel : $Ɵ^5H^8N^2Θ^2$, welche unter der Voraussetzung, dafs der Harnstoff seiner einsäurigen Natur willen der Formel $N\begin{cases}ƟΘ\\NH^4\end{cases}$ gemäfs zusam-

mengesetzt sei, in die rationelle Formel $N\begin{cases}\text{ЄΘ}\\ N(\text{Є}^2H^5,\ \text{Є}^2H^2\Theta,\ H)\end{cases}$ umgeformt werden kann.

Die Bildung dieser Substanz aus Aethylglycocoll und Harnstoff erklärt sich durch folgende Gleichung :

$$N\begin{cases}\text{Є}^2H^5\\ \left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\\ H\end{cases};\ N\begin{cases}\text{ЄΘ}\\ NH_4\end{cases} = N\begin{cases}\text{ЄΘ}\\ N(\text{Є}^2H^5,\ \text{Є}^2H^2\Theta,\ H)\end{cases};\ NH^3;\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Man kann sich vorstellen, dafs das Ammonium des Harnstoffs mit dem extraradicalen Wasserstoff und Sauerstoff des typischen Radicals Aciglycolyl $\left.\begin{matrix}\text{Є}^2H^2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ sich in Form von Ammoniak und Wasser ausscheidet, während das eben dadurch aus dem Aethylglycocoll gebildete Aethyl und Oxäthylen enthaltende Ammonium an dessen Stelle tritt.

Der Aethyl-Oxäthylenharnstoff bildet grofse tafelförmige Krystalle. Zuweilen trocknet die Lösung der reinen Substanz zu einem einzigen grofsen, dann aber nicht ganz gut ausgebildeten Krystall ein. Es ist mir aber gelungen, sehr schön ausgebildete Krystalle dieser Substanz von einem halben Zoll Länge und einem viertel Zoll Breite zu erhalten, obgleich mir kaum zwei Grammen Substanz zu Gebote standen.

Der Aethyl - Oxäthylenharnstoff krystallisirt in Form rhombischer Prismen, mit so starker Abstumpfung der scharfen Prismenkante, dafs die Krystalle tafelförmig erscheinen. Auf diese Abstumpfungsfläche ist eine schiefe Endfläche grade aufgesetzt. Aufserdem findet sich ein seitliches Abstumpfungsflächenpaar, welches ebenfalls grade auf die stumpfen Prismenkanten aufgesetzt, aber immer nur sehr wenig ausgebildet ist, so dafs es mir nur gelang, den Winkel, unter welchem es auf die stumpfe Prismenkante aufgesetzt ist, mittelst des Mikrogoniometers annähernd zu messen. Die Form der Krystalle ist durch Fig. 5 auf Tafel I verdeutlicht.

Die für die Winkel gefundenen Werthe sind folgende :

S : *S*	76°50′
A : *S*	128°25′
A : *p*	106°30′
b : *b*	120°.

Diese Krystalle lösen sich in Wasser äufserst leicht und eben so in Alkohol. Auch in Aether sind sie, obgleich schwieriger, löslich. Die wässerige Lösung derselben reagirt ganz neutral, und in der That ist diese Substanz vollkommen indifferent. Kocht man sie mit Barythydrat und fällt den Baryt durch Kohlensäure heraus, so enthält die gekochte und filtrirte Flüssigkeit nicht wesentlich mehr Baryt, als eine eben so behandelte reine Aetzbarytlösung. Von Kupferoxydhydrat wird davon keine Spur gelöst. Andererseits aber verdunstet Salzsäure, worin man diesen Körper aufgelöst hat, im Wasserbade vollkommen. Der Rückstand enthält keine Spur Chlor, und aus der wässerigen Lösung desselben krystallisirt der unveränderte Aethyl-Oxäthylenharnstoff wieder heraus.

Diese Substanz schmilzt schon im Wasserbade zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten, namentlich wenn sie vorher etwa bis 120° C. erhitzt war, nur schwer und langsam wieder erstarrt. Durch Umrühren mit einem Glasstabe kann das Festwerden wesentlich beschleunigt werden. Die erstarrende Masse nimmt ein sehr deutlich krystallinisches Ansehen an. Wird der Körper in einem Rohr längere Zeit auf 100° C. erhitzt, so sublimirt er langsam, bildet aber nicht deutliche Krystalle, sondern nur einen weifsen unkrystallinischen Anflug, ohne Zweifel defshalb, weil er sich in flüssiger Form in Theilen des Rohrs absetzt, wo die Wärme noch so grofs ist, dafs er flüssig bleibt.

Erhitzt man den Aethyl-Oxäthylenharnstoff stärker, so

kommt er in's Kochen. Zuletzt bleibt ein braunschwarzer Rückstand. Ammoniak wird dabei nicht gebildet.

Dem Resultat dieser Versuche zufolge ist nicht zu erwarten, dafs beim Erhitzen eines Gemisches von Methylglycocoll mit Harnstoff Kreatin in reichlicher Menge werde gebildet werden. Dagegen durfte ich hoffen, wenn ich das Aethylglycocoll durch Glycocoll selbst substituirte, Hydantoïn zu erhalten, welches als Oxäthylenharnstoff betrachtet werden mufs. Ein Versuch lehrte jedoch, dafs dieser Körper dabei nicht gebildet wird.

Mischt man Glycocoll mit einem geringen Ueberschufs von Harnstoff und erhitzt man das Gemisch im trockenen Zustande in einer Retorte lange Zeit auf 120°, zuletzt bis 125° C., so schmilzt die Mischung zusammen, indem sie sich etwas bräunt, etwas Ammoniak entwickelt, und eine freilich nur kleine Menge eines festen, aus kohlensaurem Ammoniak bestehenden Sublimats liefert. Der Rückstand ist in kochendem Alkohol nur sehr wenig löslich, zergeht aber darin zu einer dickflüssigen Masse. Der geringe, beim Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand hat entschieden saure Reaction und bleibt zunächst syrupartig. Nur wenige, kleine, mikroscopische Täfelchen bilden sich darin.

Ein Versuch, diesen Körper durch Alkoholzusatz zu der wässerigen Lösung in Krystallen abzuscheiden, gelang nicht; eben so wenig durch Aetherzusatz zu der Lösung in verdünntem Alkohol. Kupferoxydhydrat wird davon mit grünlich-blauer Farbe aufgelöst. Aus der Lösung Krystalle abzuscheiden gelang aber nicht.

Die saure Lösung der durch Schwefelwasserstoff wieder von dem Kupfer befreiten Substanz ward mit Baryt übersättigt und die Lösung verdunstet. Hierbei entwickelte sich reichlich Ammoniak. Durch Kohlensäure wurde dann die

Lösung des Rückstandes neutral gemacht und zur Trockne abgedampft, wobei ein farbloser Syrup resultirte, aus welchem in keiner Weise Krystalle abgeschieden werden konnten.

Zur Reinigung des entstandenen Barytsalzes ward eine Lösung desselben in absoluten Alkohol gegossen, wobei eine Trübung entstand, die sich in Form eines dicken Syrups oder vielmehr einer dickflüssigen, zähen extractartigen Masse am Boden des Gefäfses ansammelte. Ward dieselbe mit einem Glasstabe unter dem Alkohol gerieben, so zeigte sie eigenthümlichen Seidenglanz. Die von dem Alkohol durch Abgiefsen befreite, mehrfach mit Alkohol abgespülte Masse ward im Exsiccator fest, pulverisirbar und bildete dann ein schneeweifses Pulver.

Diese Substanz schmolz nicht bei 110° C. und verlor bei dieser Temperatur getrocknet nur unbedeutend an Gewicht; bei 140 bis 142° C. aber nahm sie von Neuem an Gewicht ab, ohne zu schmelzen; indessen erforderte eine geringe Menge derselben mehrtägige Erhitzung bei dieser Temperatur, bis endlich das Gewicht constant wurde. Beim stärkeren Erhitzen blähte sie sich auf, bräunte sich, wurde endlich schwarz und nach Verbrennung der gebildeten Kohle blieb weifser kohlensaurer Baryt zurück.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind durchaus die des hydantoïnsauren Baryts, wie sie Baeyer *) angiebt. Allein die Analyse des bei 140° C. getrockneten Salzes ergab einen Gehalt von 35,17 pC. Baryum, während das hydantoïnsaure Salz 36,8 pC. Baryum enthält.

Nach nochmaliger Fällung desselben durch Alkohol waren die Erscheinungen ganz dieselben, wie bei dem ersten Versuch. Das der Analyse unterworfene Salz lieferte aber im

---

) Diese Annalen CXXX, 160.

Mittel nahezu dieselbe Baryummenge, wie bei dem ersten Versuch erhalten wurde.

I. 0,2222 Grm. der ebenfalls bei 140° getrockneten Verbindung hinterliefsen 0,1111 Grm. kohlensauren Baryt.

II. 0,2144 Grm. gaben 0,2207 Grm. Platin.

III. 0,2632 Grm. lieferten 0,1561 Kohlensäure, 0,0702 Wasser; im Schiffchen blieben 0,1339 kohlensauren Baryts und 0,0020 Kohlenstoff.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	20,04	19,40	3 Ɵ
Wasserstoff	2,96	2,70	5 H
Stickstoff	14,63	15,09	2 N
Baryum	35,11	36,93	1 Ba
Sauerstoff	27,26	25,88	3 Ɵ
	100,00.	100,00.	

Die Resultate der Analysen weichen allerdings merklich ab von den Zahlen, welche die Rechnung für den hydantoïnsauren Baryt ergiebt. Der Beschaffenheit der Substanz nach läfst sich indessen eine Verunreinigung derselben vermuthen, wenigstens ist eine Bürgschaft für die Reinheit derselben durchaus nicht vorhanden, da sie nicht krystallisirbar ist. Ich glaube demnach sicher annehmen zu dürfen, dafs dieselbe im Wesentlichen aus hydantoïnsaurem Baryt bestand.

Dafür spricht auch der Wassergehalt derselben, welcher bei drei Versuchen 8,49, 7,22 und 6,82 pC. betrug. Die Gesammtmenge war über Schwefelsäure getrocknet worden. Die zum zweiten Versuch verwendete Substanz war mehrere Tage länger der Einwirkung trockener Luft ausgesetzt gewesen, und die zum letzten Versuch benutzte noch einige Tage länger. Daher erklärt sich wohl die Verschiedenheit der Versuchsresultate. Die Mittelzahl der drei Versuche, 7,51, stimmt, natürlich zufällig, sehr genau mit dem Resultate des einen Versuchs von Baeyer, welcher 7,2 pC. Wasser fand.

Die von mir untersuchte Substanz scheint identisch mit dem Barytsalz der von Rheineck *) dargestellten Glycolursäure, von der ich erst Kenntnifs bekam, als ich schon die vorstehende Untersuchung vollendet hatte. Die Menge des Barytsalzes, welche ich zur Darstellung der reinen Säure benutzen konnte, war daher nur noch sehr gering. Als der Rest desselben mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt wurde, resultirte zwar eine sauer reagirende, im Wasserbade zu einem dicken Syrup eintrocknende Substanz. Allein als sie in nicht ganz dem gleichen Volum heifsen Wassers gelöst war, erstarrte die Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse, die von Neuem in etwas mehr heifsen Wassers gelöst in farblosen, durchsichtigen, sauer reagirenden Krystallen anschofs, die sich in kochendem Wasser in jedem Verhältnifs, in kaltem dagegen weniger leicht lösten, obgleich sie darin auch nicht schwer löslich waren. Strecker sagt a. a. O., die Säure sei in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich.

Leider konnte ich mit dieser krystallisirbaren Säure keine Versuche mehr anstellen, weil die mir noch übrige Menge derselben dazu nicht genügte. Da auch Glycocoll mir augenblicklich nicht mehr zu Gebote steht, so ziehe ich es vor, die Resultate meiner Versuche, so weit sie eben gediehen sind, zu veröffentlichen.

Indessen glaube ich doch, dafs aus meinen Versuchen zu schliefsen ist, dafs die Hydantoïnsäure sowohl mit der Glycolursäure als mit der von mir aus Glycocoll und Harnstoff erzeugten Säure identisch ist; dafs Baeyer die Hydantoïnsäure nur als Syrup gesehen hat, würde sich leicht erklären, wenn er sie durch Abdampfen ihrer Lösung im Wasserbade dargestellt haben sollte.

) Diese Annalen CXXXI, 119.

Die Bildung der Hydantoïnsäure oder des Aciglycolylharnstoffs aus Harnstoff und Glycocoll erklärt sich durch folgende sehr einfache Gleichung :

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right. ; \quad N\left\{\begin{matrix}CO\\NH^4\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CO\\N\left(\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O,\ H^3\right)\end{matrix}\right. ; NH^3$$

Bei meinem Versuche hatte sich offenbar zuerst das Ammoniaksalz dieser Säure gebildet, und die Bildung der Nebenproducte, namentlich des kohlensauren Ammoniaks, ist wohl allein durch die Zersetzung des überschüssig angewendeten Harnstoffs zu erklären.

Halle, den 10. August 1864.

Ueber die von den Cyanverbindungen der Oxyradicale zwei- und dreiatomiger Alkohole ableitbaren Säuren;

von *M. Simpson* *).

Von jedem Glycol kann man zwei Radicale erhalten : ein einatomiges und ein zweiatomiges. Von jedem Glycerin kann man drei Radicale erhalten : ein ein-, ein zwei- und ein dreiatomiges. Die Verbindungen, welche diese Radicale mit den Haloïden bilden, sind seit Langem dargestellt und durchaus untersucht. Weniger vorgeschritten ist unsere Kenntnifs der Verbindungen, welche sie mit Cyan bilden, dessen Verhalten dem der Haloïde so ähnlich ist. Bis jetzt kennen wir

*) Proceedings of the London Royal Society XIII, 44 (Sitzung vom 7. November 1863).

nur einige von den Cyanverbindungen derjenigen unter ihnen, welche sauerstofffrei sind, und die Säuren, welche sie bei der Behandlung mit Kali bilden. Der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, unsere Kenntnifs in dieser Richtung zu erweitern. In dieser Absicht stelle ich mir die folgenden Fragen : Ist es möglich, auch die Cyanverbindungen der Oxyradicale des Glycols oder Glycerins darzustellen? Und wenn diefs möglich ist : übt Kali auf diese Verbindungen eine ähnliche Einwirkung aus wie auf die gewöhnlichen Cyanverbindungen? Sind die vorhergehenden Fragen bejahend zu beantworten, so können wir auf diesem Wege aus jedem Glycol zwei und aus jedem Glycerin drei Säuren darstellen. Ein Blick auf die folgende Tabelle wird diefs verständlich machen :

Zweiatomiger Alkohol (Glycol) :

		Cyanverb.	Säure	
Glycol-Chlorhydrin	$C_4H_5O_2Cl$	$C_4H_5O_2Cy$	$C_6H_6O_6$	Milchsäure?
Chloräthylen	$C_4H_4Cl_2$	$C_4H_4Cy_2$	$C_8H_6O_8$	Bernsteinsäure *) (zweibasisch)

Dreiatomiger Alkohol (Glycerin) :

		Cyanverb.	Säure	
Monochlorhydrin	$C_6H_7O_4Cl$	$C_6H_7O_4Cy$	$C_8H_8O_8$	
Dichlorhydrin	$C_6H_6O_2Cl_2$	$C_6H_6O_2Cy_2$	$C_{10}H_8O_{10}$	(zweibasisch)
Trichlorhydrin	$C_6H_5Cl_3$	$C_6H_5Cy_3$	$C_{12}H_8O_{12}$	(dreibasisch) **).

Die vorliegende Mittheilung betrifft die Untersuchung der Säure $C_{10}H_8O_{10}$ aus der Glycerinreihe, deren Darstellung mir auf die folgende Art gelang.

Ein Gemische von 1 Aeq. Dichlorhydrin und 2 Aeq. reinem Cyankalium wurde zusammen mit etwas Alkohol in wohl verschlossenen Sodawasser-Flaschen 24 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Es war dann alles Cyankalium zu Chlorkalium umgewandelt. Der Inhalt der Flaschen wurde dann

---

*) Vgl. diese Annalen CXXI, 153.

**) Vgl. diese Annalen CXXVIII, 351.

filtrirt und zu dem Filtrat, welches unzweifelhaft die Verbindung $C_6H_6O_2Cy_2$ gelöst enthielt, wurde festes Kali gesetzt. Das Ganze wurde dann erhitzt, so dafs kein Alkohol durch Verdampfen entweichen konnte, und das Erhitzen wurde fortgesetzt bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Sobald diefs wahrzunehmen war, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, die dann durch Eindampfen bei niedriger Temperatur entfernt wurde. Die Salpetersäure bewirkt zweierlei : sie zerstört viel von der theerigen Substanz, welche in grofser Menge anwesend ist, und zugleich macht sie die organische Säure aus der Verbindung mit Kali frei. Die freie Säure wurde dann von dem salpetersauren Kali mittelst Alkohol getrennt. Durch Verdampfen des Alkohols wurde ein dunkel gefärbter Rückstand erhalten, welcher in heifsem Wasser gelöst und mit Chlor behandelt wurde. Zuletzt wurde ein Silbersalz der Säure in folgender Weise durch fractionirte Fällung dargestellt. Zuerst wurde etwa ein Dritttheil der neutralisirten Säure durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber gefällt; die Flüssigkeit wurde dann filtrirt und der Rest der Säure in das Silbersalz umgewandelt. Auf diese Art erhielt ich, statt eines braunen, einen rein weifsen Niederschlag, welcher nach der Zersetzung durch Schwefelwasserstoff eine Säure in farblosen Krystallen lieferte. Bei 100° getrocknet ergaben diese Krystalle bei der Analyse Zahlen, welche erträglich mit der Formel $C_{10}H_8O_{10}$ übereinstimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden	
C_{10}	40,54	41,62	41,61
H_8	5,40	5,17	5,16
O_{10}	54,06	—	—
	100,00.		

Diese Analysen wurden mit Präparaten, die zu verschiedenen Zeiten dargestellt waren, ausgeführt. Die Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmeckt rein sauer. Sie schmilzt bei ungefähr 135° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die freie Säure giebt mit essigsaurem Blei einen reichlichen weifsen Niederschlag, der in starker Essigsäure löslich ist. Sie wird nicht durch Kalkwasser gefällt. Die neutralisirte Säure giebt mit Quecksilberchlorid einen voluminösen weifsen Niederschlag, und mit Eisenchlorid einen blafs-braunen Niederschlag. Kupfersalze geben einen bläulich-weifsen Niederschlag; Chlorbaryum bringt keine Veränderung hervor. — Die Bildung dieser Säure läfst sich erklären durch die Gleichung :

$$C_6H_6O_2Cy_2 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\middle\}O_2\right) + 4\,HO = C_{10}\begin{matrix}H_6\\K_2\end{matrix}\Big\}O_{10} + 2\,NH_3.$$

Ich habe auch das Silbersalz dieser Säure analysirt. Da es bei der Temperatur des siedenden Wassers zersetzt wird, so mufste ich es im leeren Raum über Schwefelsäure trocknen. Es ist etwas löslich in Wasser. Die Zahlen, welche es bei der Analyse ergab, stimmen sehr gut mit der Formel $C_{10}\begin{matrix}H_6\\Ag_2\end{matrix}\Big\}O_{10}$:

	berechnet	gefunden
C_{10}	16,57	16,61
H_6	1,65	1,39
O_{10}	22,17	—
Ag_2	59,61	60,67
	100,00.	

Der Aether dieser Säure wird leicht dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die Lösung der Säure in wasserfreiem Alkohol. Durch Verdampfen des Alkohols wurde ein öliger Rückstand erhalten, welcher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und destillirt wurde. Der gröfsere Theil ging zwischen 295 und 300° C.

über. Die Analyse dieses Theils gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{10}\left.\begin{matrix}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_{10}$ weisen :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{18}	52,94	54,61	54,32
H_{16}	7,84	8,09	6,91
O_{10}	39,22	—	—
	100,00.		

Dieser Aether erleidet bei der Destillation theilweise Zersetzung; hierauf beruht die Abweichung zwischen den berechneten und den bei der ersten Analyse gefundenen Zahlen. Das Präparat, welches für die zweite Analyse diente, war nicht destillirt, sondern einfach durch Lösen in Aether gereinigt. Die Verbindung ist ein farbloses neutrales Oel von stark beifsendem Geschmack. Sie ist etwas löslich in Wasser. Mit festem Kali erhitzt giebt sie Alkohol, und die Säure wird regenerirt.

Leider gelang es mir nicht, die Verbindung $C_6H_6O_2Cy_2$, aus welcher die eben besprochene Säure entsteht, im reinen Zustand zu erhalten. Die Zusammensetzung des Aethers und des Silbersalzes dieser Säure beweist, dafs dieselbe zweibasisch ist. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs die Basicität einer auf diese Art hervorgebrachten Säure abhängig ist von der Atomigkeit des Radicals in der Cyanverbindung, welche die Säure entstehen läfst. Wenn diefs der Fall ist, sollten die Cyanverbindungen der ein-, zwei- und dreiatomigen Radicale der Glycole und der Glycerine bei der Zersetzung durch Kali resp. ein-, zwei- und dreibasische Säuren liefern. Wäre es möglich, die Säure $C_8H_8O_8$ aus der Cyanverbindung $C_6H_7O_4Cy$ darzustellen, so würde es von Interesse sein, ihr Verhalten in dieser Beziehung zu untersuchen; würde sie sich als einbasische oder als zweibasische Säure erweisen?

Die im Vorhergehenden besprochene Säure steht in derselben Beziehung zur Brenzweinsäure, wie die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure :

Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$	Brenzweinsäure	$C_{10}H_8O_8$
Aepfelsäure	$C_8H_6O_{10}$	Neue Säure	$C_{10}H_8O_{10}$

Sie hat die Zusammensetzung einer mit der Aepfelsäure homologen Säure. Ob sie wirklich mit der Aepfelsäure homolog ist oder nicht, kann ich nicht sagen. Ich schlage für sie die Bezeichnung *Oxypyroweinsäure* vor. Ihre Formel ist, auf den Kohlensäure-Typus bezogen geschrieben :

$$2\,HO,\ C_6H_6O_2''\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ich glaube, dafs sich die im Eingang zu diesem Aufsatz gestellten Fragen jetzt mit Bestimmtheit bejahend beantworten lassen. Die Cyanverbindungen der Oxyradicale der zwei- und der dreiatomigen Alkohole sind allerdings darstellbar, und Kali wirkt allerdings auf diese Cyanverbindungen in ähnlicher Weise ein wie auf die gewöhnlichen Cyanverbindungen.

Die vorstehende Untersuchung war bereits vor mehreren Monaten beendet, aber ich verschob ihre Veröffentlichung in der Hoffnung, dafs ich zugleich die Bildung der Milchsäure nach einem ähnlichen Verfahren mittheilen könne. Ich ersehe jedoch aus einem kürzlich erschienenen Hefte der Annalen der Chemie und Pharmacie, dafs mir Wislicenus zuvorgekommen ist, welchem es gelungen ist, Milchsäure in der eben jetzt von mir beschriebenen Weise entstehen zu lassen.

Ueber die Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl;

von *E. Frankland* und *B. F. Duppa* *).

In einer früheren Mittheilung des Einen von uns **) wurde ein Verfahren beschrieben, nach welchem Leucinsäure synthetisch durch Substitution von 2 At. Aethyl an die Stelle von 1 At. Sauerstoff in der Oxalsäure erhalten wurde. Die Beziehungen dieser Säuren unter einander lassen sich aus den folgenden Formeln ***) ersehen :

$$C_2''' \left\{ \begin{matrix} O \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. \qquad\qquad C_2''' \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ O \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Oxalsäure — Leucinsäure.

Die Substitution des Aethyls an die Stelle des Sauerstoffs wurde durch Behandlung des Oxaläthers mit Zinkäthyl bewirkt. Bei der Destillation des Productes mit Wasser ging Leucinsäure-Aether über, welcher bei Behandlung mit einem Alkali ein Salz der Leucinsäure lieferte.

Wir haben seitdem gefunden, dafs dieses Verfahren wesentlich dadurch vereinfacht werden kann, dafs man das Zinkäthyl bei der Reaction selbst entstehen läfst, was man bewirkt durch das Erhitzen eines Gemenges von amalgamirtem Zink, Jodäthyl und Oxalsäure-Aether nach äquivalenten Mengenverhältnissen auf die nöthige Temperatur. Die Operation kann als beendet betrachtet werden, wenn das Gemenge

---

*) Proceedings of the London Royal Society XIII, 140.

**) Diese Annalen CXXVI, 109.

***) C = 12 ; O = 16 ; Zn = 65.

zu einer harzartig aussehenden Masse erstarrt ist. Wird diese, so wie diefs für die frühere Reaction beschrieben wurde, mit Wasser behandelt und destillirt, so erhält man beträchtlich gröfsere Mengen von Leucinsäure-Aether, als sie nach dem zuerst angewendeten Verfahren aus denselben Materialien erhalten werden können. Und so wird auch die Nothwendigkeit, Zinkäthyl darzustellen, gänzlich vermieden; die ganze Operation geht unter dem gewöhnlichen Luftdruck vor sich, und eine gröfsere Ausbeute wird erhalten.

Wir finden, dafs dieses Verfahren auch anwendbar ist auf die Reactionen mit den homologen Substanzen, den entsprechenden Methyl- und Amylverbindungen. Wir haben auf diese Art zahlreiche andere Säuren erhalten, die der Milchsäurereihe angehören; wir haben dieselben bereits mehr oder weniger vollständig untersucht und werden die Beschreibung derselben in dem Mafse, wie unsere Untersuchungen vorschreiten, mittheilen, wobei wir uns für eine spätere Abhandlung die Darlegung unserer Ansichten über die Constitution dieser Reihe von Säuren und der theoretischen Schlufsfolgerungen, zu denen wir im Verlauf dieser Untersuchung gelangt sind, vorbehalten. In der vorliegenden Mittheilung wollen wir die Anwendung dieser Reaction auf ein Gemische von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl beschreiben.

2 Aeq. Jodmethyl wurden mit 1 Aeq. oxalsaurem Methyl gemischt und mit einem Ueberschusse von amalgamirtem granulirtem Zink in einem Kolben zusammen gebracht, auf welchen eine Liebig'sche Kühlröhre, umgekehrt und mit einer, Quecksilber enthaltenden Sicherheitsröhre versehen, aufgesetzt war. Der Kolben wurde während etwa 24 Stunden in Wasser getaucht, dessen Temperatur allmälig, in dem Mafse als sich die Einwirkung ihrer Vollendung näherte, von 70° bis 100° C. gesteigert wurde. Es war dann das Gemenge zu einer gelblichen gummiartigen Masse geworden,

welche bei der Destillation mit Wasser Methylalkohol gab, der einen ätherartigen Geruch besafs, aber aus welchem kein Aether abgeschieden werden konnte. Das in dem Kolben rückständige Magma, das aus Jodzink, oxalsaurem Zink und dem Zinksalz einer neuen Säure bestand, wurde von dem metallischen Zink durch Waschen mit Wasser getrennt. Es wurde dann mit einem Ueberschufs von Barythydrat behandelt und ziemlich lange gekocht; Kohlensäure wurde dann durch die Flüssigkeit geleitet, bis, bei nochmaligem Kochen, der überschüssige Baryt ganz entfernt war. Der filtrirten Lösung wurde frisch gefälltes Silberoxyd zugesetzt, bis alles Jod ausgeschieden war. Die von dem Jodsilber getrennte Flüssigkeit wurde abermals mit einem Strome von Kohlensäure behandelt, gekocht und filtrirt. Die resultirende Flüssigkeit gab, im Wasserbade eingedampft, ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes, den eigenthümlichen Geruch der frischen Butter besitzendes Salz. Dieses Salz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether; es verhält sich gegen Reagenzpapiere ganz neutral. Bei der Analyse ergab es Zahlen, welche mit den von der Formel

$$C_2''' \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ O \\ OH \\ OBa \end{array} \right.$$

geforderten sehr nahe übereinstimmen.

Die Säure dieses Salzes, für welche wir vorläufig die Bezeichnung *Dimethoxalsäure* vorschlagen, wird erhalten durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der concentrirten Lösung des Barytsalzes und Schütteln mit Aether; läfst man den Aether freiwillig verdunsten, so bilden sich prismatische Krystalle von beträchtlicher Gröfse, welche bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Zahlen ergaben, die mit den von der Formel

$$C_2''' \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O \\ OH \\ OH \end{cases}$$

geforderten fast genau übereinstimmen.

Die Dimethoxalsäure ist ein weifser fester Körper und krystallisirt leicht in schönen, ähnlich wie Oxalsäure aussehenden Prismen. Sie schmilzt bei 75,7° C., verflüchtigt sich langsam selbst bei gewöhnlichen Temperaturen, und sublimirt leicht bei 50° C., wobei sie sich an einer kalten Fläche in prächtigen Prismen absetzt. Sie siedet bei ungefähr 212° C., und destillirt ohne Zersetzung zu erleiden. Die Dimethoxalsäure reagirt stark sauer und vereinigt sich mit Basen zu zahlreichen Salzen, unter welchen mehrere krystallisirbar sind. Aufser dem bereits erwähnten Barytsalz haben wir auch das Silbersalz untersucht, welches am Besten erhalten wird durch Zusatz von Silberoxyd zu der freien Säure, Erhitzen bis zum Kochen und Filtriren, wo sich dann das Salz bei dem Erkalten der Lösung in sternartigen Massen perlmutterglänzender Blättchen ausscheidet. Bei der Analyse ergab dieses Salz Zahlen, welche den nach der Formel

$$C_2''' \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O \\ OH \\ OAg \end{cases}$$

sich berechnenden sehr nahe entsprechen. — Die Versuche zur Darstellung eines Aethers, durch Digeriren der freien Säure mit wasserfreiem Alkohol bei einer allmälig bis zu 160° C. gesteigerten Temperatur, erwiesen sich als erfolglos, da sich nur Spuren des Aethers zu bilden schienen.

So ist das Endresultat der Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodmethyl und oxalsaurem Methyl vollkommen dem für die Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäure-Aether gefundenen entsprechend. Doch wurde bei der Reaction

mit den Methylverbindungen keine dem Leucinsäure-Aether entsprechende Verbindung erhalten. Diefs kann nicht wundern, wenn wir bedenken, dafs der Dimethoxalsäure-Aether in seiner Zusammensetzung dem Milchsäure-Aether sehr nahe steht, welcher bekanntlich durch Wasser sofort zersetzt wird. Wir haben vergeblich versucht, dieser Zersetzung des Dimethoxalsäure-Aethers durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol an der Stelle von Wasser zu dem Producte der Reaction vorzubeugen.

Ueber einige nicht gesättigte Körper, welche der Klasse der gemischten Aether angehören;

von *E. Reboul* *).

Bei der Rectification erheblicher Mengen von rohem einfach-gebromtem Amylen geht der gröfsere Theil des Products vor 130° über und besteht aus nahezu reinem einfach-gebromtem Amylen; aber wenn man die Destillation weiter fortsetzt, so sieht man das Thermometer rasch bis etwa 170° steigen, und wenn man das neue, von der letzteren Temperatur an bis zu 190–195° übergehende Product für sich aufsammelt, es durch 10 minutiges Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilösung reinigt, mit Wasser ausfällt und das Product nach dem Waschen und Trocknen destillirt, so erhält man es grofsen Theils als ein bromhaltiges Oel von 1,23 spec. Gewicht bei 19°, das bei 177 bis 180° siedet und welchem nach der Analyse die Formel

$$C_{14}H_{18}BrO_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

---

*) Compt. rend. LVIII, 1058.

zukommt. Diese Verbindung geht aus der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf die kleine Menge gebromtes Bromamylen hervor, welche das für die Darstellung des gebromten Amylens angewendete Bromamylen begleitet. Während das Bromamylen HBr unter Umwandlung zu gebromtem Amylen verliert, verliert ein Theil des gebromten Bromamylens zuerst HBr und dann noch Br unter Ersetzung des letzteren durch den Rest $C_4H_5O_2$, wie diefs die folgenden Gleichungen verdeutlichen :

$$\underset{\text{gebromtes Bromamylen}}{C_{10}H_9Br_3} - HBr = C_{10}H_8Br_2;$$

$$C_{10}H_8Br_2 + \left.\begin{matrix}K\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + KBr.$$

Ich sage, dafs diefs für einen Theil des gebromten Bromamylens stattfindet, denn directe Versuche mit dieser Verbindung haben mir gezeigt, dafs eine gewisse Menge dieses Körpers bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung Br_2 unter Bildung von gebromtem Amylen ($C_{10}H_9Br = C_{10}H_9Br_3 - Br_2$) verlor, eine Einwirkung, auf welche ich bereits für die bromhaltigen Derivate des Aethylens und des Acetylens aufmerksam gemacht habe; übrigens verliert das Bromamylen selbst unter diesen Umständen, aber nur ein sehr kleiner Theil desselben, 2 At. Brom und wird es zu Amylen, welches ich isoliren und zu Bromamylen und dann zu gebromtem Amylen umwandeln konnte; dieses Amylen ist auch noch von etwas Valerylen begleitet.

Die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ scheint also nach ihrer Bildungsweise dem gebromten Aethylamyläther $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ analog zu sein, mit dem Unterschied, dafs das einatomige Radical $C_{10}H_{10}Br$ des letzteren durch die dreiatomige Gruppe $C_{10}H_8Br$ ersetzt ist, welche sich hier wie ein einatomiger Körper verhält. Wenn diefs der Fall ist, so mufs man die letztere Gruppe beispielsweise durch Behandeln mit Brom, wenn 2 At.

des letzteren derselben zutreten, in den Zustand eines einatomigen Radicals überführen können. Und diefs wird auch durch den Versuch bestätigt; wird Brom tropfenweise zu dem kalt gehaltenen gemischten Aether gesetzt, so entfärbt es sich unter Wärmeentwickelung wie wenn es auf einen Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n}$ einwirkte, und man erhält eine schwere Flüssigkeit, welcher der Analyse nach die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ zukommt; dieser Körper ist eine gesättigte Verbindung, und isomer oder identisch mit dem noch unbekannten dreifachgebromten Aethylamyläther.

Läfst man alkoholische Kalilösung in geschlossenen Gefäfsen bei 150 bis 160° auf den gemischten Aether $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ einwirken, so verliert der letztere das in ihm enthaltene Brom in der Form von Bromwasserstoffsäure unter Bildung eines neuen gemischten Aethers $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, welcher noch weniger gesättigt ist als die Verbindung, aus der er entstand. Der letztere neue Aether ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers, ätherartigem und angenehmem, dem des Aethylamyläthers ähnlichem Geruch; er siedet bei 125 bis 130° und vereinigt sich unter Wärmeentwickelung mit concentrirten Wasserstoffsäuren, mit Brom und selbst mit Jod. Es ist zu beachten, dafs die Elimination von HBr durch das Kali die Isomerie der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8Br\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ mit dem Bromhydrin des Valerylenglycols $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$ (welches noch unbekannt ist) zu beweisen scheint; die schönen Untersuchungen von Wurtz über die Glycole haben nämlich festgestellt, dafs, wenn das Brom der Bromhydrine durch alkoholisches Kali oder Natron weggenommen wird, es durch den Rest $C_4H_5O_2$ ersetzt wird.

Es schien mir Interesse zu bieten, auf diese Thatsachen aufmerksam zu machen, weil sie deutlich zeigen, dafs die nicht gesättigten Kohlenstoffverbindungen ihr Bestreben nach dem Sättigungszustand selbst dann noch behalten, wenn sie in ziemlich complicirten sauerstoffhaltigen Verbindungen die Rolle eines Bestandtheils von geringerer Atomigkeit, als die ihrige ist, spielen.

Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover.

1) Ueber das Atropin;

von *K. Kraut.*

Zweite Mittheilung.

Als Tropin und als Atropasäure habe ich die Spaltungsproducte bezeichnet, welche kochendes Barytwasser aus Atropin erzeugt. Sie bleiben nach Entfernung des Baryts durch Kohlensäure mit einander verbunden als atropasaures Tropin in Lösung und werden durch Zusatz von Salzsäure und Aether, welcher die Atropasäure aufnimmt, von einander getrennt.

Das in der unteren wässerigen Schicht gelöst bleibende salzsaure Tropin dient zur Darstellung des Tropins und seiner Verbindungen. Man verdunstet, entfernt die gebundene Salzsäure durch Silberoxyd, eine kleine Menge gelöst bleibendes Silber durch Hydrothion und dampft im Wasserbade ein. Der syrupartige Rückstand erstarrt bei einigem Stehen neben Vitriolöl krystallinisch; wird er in einer Retorte allmälig stei-

genden Temperaturen ausgesetzt, so erscheinen bei etwa 230° im Halse der Retorte Oelstreifen, die sich zur terpentinartigen, kaum fliefsenden Masse verdicken, dann wieder krystallinisch erstarren. Dabei wird kein Wasser aus der Luft angezogen.

1) 0,147 Grm. des krystallinisch erstarrten Destillats gaben 0,3445 CO^2 und 0,1453 HO *).

2) 0,1389 Grm. gaben 0,3229 CO^2 und 0,1365 HO.

			1)	2)
16 C	96	64,00	63,94	63,39
N	14	9,33	—	—
16 H	16	10,67	10,90	10,90
3 O	24	16,00	—	—
$C^{16}NH^{15}O^2$, HO	150	100,00.		

Die so erhaltene weifse Krystallmasse ist in der Kälte geruchlos, beim Erwärmen und Schmelzen entwickelt sie riechende Dämpfe. Sie reagirt stark alkalisch auf Lackmus und Curcuma. Ohne zerfliefslich zu sein, löst sie sich sehr leicht in Wasser und Weingeist und bleibt beim Verdunsten als Oel zurück; aus der etwas weniger leicht erfolgenden Lösung in wasserfreiem Aether werden neben Vitriolöl schöne farblose Tafeln erhalten, die bei 61°,2 schmolzen.

3) 0,1982 Grm. geschmolzene Substanz gaben 0,4935 CO^2 und 0,1953 HO.

			3)
16 C	96	68,09	67,91
N	14	9,93	—
15 H	15	10,64	10,94
2 O	16	11,34	—
$C^{16}NH^{15}O^2$	141	100,00.	

Das Tropin zieht keine Kohlensäure aus der Luft an. Es bildet mit den Säuren sehr schön krystallisirende Salze.

*) Diese und die nachstehenden Elementaranalysen sind meist von Herrn Dr. J. Wilbrand ausgeführt. — Die krystallographischen Bestimmungen verdanke ich Herrn Dr. Guthe.

Seine wässerige Lösung fällt aus Silbersalpeter Oxyd, aus Kupfervitriol Oxydhydrat, ohne dafs ein Ueberschufs des Fällungsmittels den Niederschlag wieder löst. Aus salzsaurem Tropin fällt concentrirte Kalilauge Oeltropfen, welche sich in Aether, sowie in Wasser lösen *).

Salzsaures Tropin scheint Pfeiffer untersucht zu haben.

			Pfeiffer
16 C	96	54,10	54,4
N	14	7,80	10,1
16 H	16	9,04	10,0
Cl	35,5	20,00	20,7
2 O	16	9,04	4,8
$C^{16}NH^{15}O^{2}$, HCl	177,5	100,00	100,0.

Chlorplatin-salzsaures Tropin. — Die grofsen orangerothen Krystalle gehören unverkennbar dem tesseralen System an; häufig sind Rhombendodecaëder, daneben auch verzerrte, Scalenoëdern gleichende Formen zu beobachten. Das Doppelsalz löst sich leicht in warmem Wasser und läfst sich ohne alle Zersetzung umkrystallisiren. Auch durch Eindampfen mit überschüssigem Platinchlorid wird es nicht zersetzt. Es ist unlöslich in Weingeist.

In meiner vorläufigen Mittheilung habe ich diesem Salz die Formel $C^{16}NH^{17}O^{4}$, HCl + $PtCl^{2}$ gegeben. Wiederholte Analysen zeigten, dafs von dieser Formel 2 Atome HO in Abzug zu bringen sind.

4) 0,592 Grm. gaben 0,6105 CO^{2} und 0,266 HO.

5) 0,3755 Grm. gaben 0,1045 Pt.

---

*) Die Belladonnapflanze scheint weder Tropin noch Atropasäure fertig gebildet zu erhalten, wenigstens habe ich keine beider Verbindungen im Kraut und in der Wurzel aufzufinden vermocht. — Bei Darstellung von Atropin scheint der von Husemann bei Darstellung von Lycin angewandte Weg mittelst Phosphorwolframsäure gute Resultate zu geben.

6) 0,422 Grm. gaben 0,415 CO^2 und 0,175 HO.

7) 0,5195 Grm. gaben 0,5297 CO^2 und 0,2234 HO.

8) 0,4095 Grm. gaben 0,114 Pt.

9) 0,8085 Grm. gaben 0,831 CO^2 und 0,356 HO.

10) 0,1700 Grm. gaben 0,0485 Pt.

11) 0,3204 Grm. gaben 0,137 HO.

12) 0,2117 Grm.*) gaben 0,0601 Pt.

		Neben Vitriolöl	4 u. 5	6	7 u. 8	9 u. 10	11 u. 12
16 C	96	27,65	28,12	26,82	27,81	28,03	—
N	14	4,03	—	—	—	—	—
16 H	16	4,61	4,99	4,61	4,78	4,89	4,75
2 O	16	4,61	—	—	—	—	—
3 Cl	106,5	30,67	—	—	—	—	—
Pt	98,7	28,43	27,83	—	28,32	28,53	28,39
$C^{16}NH^{15}O^2$, HCl, $PtCl^2$	347,2	100,00.					

Das salzsaure Tropin bildet mit Chlorquecksilber, das jodwasserstoffsaure mit Jodquecksilber ein schwerlösliches, sehr gut krystallisirendes Doppelsalz. — Chlorgold fällt aus salzsaurem Tropin dicken gelben Niederschlag, der in warmem Wasser zum Oel schmilzt, sich dann löst und beim Erkalten krystallisirt. — Chlorquecksilber fällt weifsen käsigen Niederschlag; nach gelindem Erwärmen und Stehen setzen sich schöne, scharfe begrenzte, glänzende farblose Krystalle des Doppelsalzes ab.

Pikrinsaures Tropin. — Aus neutralem oder mit kohlensaurem Natron versetztem salzsaurem Tropin fällt pikrinsaures Natron gelben Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in schönen gelben Nadeln erhalten wird.

13) 0,2606 Grm. gaben 0,4328 CO^2 und 0,1364 HO.

14) 0,3021 Grm. gaben 1,98 Pariser Cubikzoll Stickgas bei $6^0,4$ und 28'',2''' Barometerstand.

15) 0,234 Grm. gaben 0,3884 CO^2 und 0,1219 HO.

16) 0,2562 Grm. gaben 0,4292 CO^2 und 0,1296 HO.

*) Aus destillirtem Tropin dargestellt.

		Ueber Vitriolöl	13) u. 14)	15)	16)
28 C	168	45,40	45,31	45,26	45,69
4 N	56	15,13	15,89	—	—
18 H	18	4,87	5,82	5,71	5,62
16 O	128	34,60	—	—	—
$C^{16}NH^{15}O^2, C^{12}X^3H^3O^2$	370	100,00.			

Zersetzungen des Tropins habe ich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, sowie durch 16stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 140° zu bewirken versucht. Im letzteren Falle wurden nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure durch Chlorplatin neben unverändertem Tropin-Doppelsalz hellgoldgelbe lange zarte seidenglänzende monokline Nadeln mit schief aufgesetzter Endfläche erhalten.

17) 0,2328 Grm. der neben Vitriolöl getrockneten Nadeln gaben 0,2381 CO^2 und 0,0946 HO = 27,89 pC. C und 4,54 H.

Das Salz hatte demnach trotz der ganz abweichenden Form die Zusammensetzung des Tropin-Platinchlorids. Bei wiederholten Versuchen konnte es nicht wieder erhalten werden.

Unterwirft man Tropin mit Barythydrat der trockenen Destillation und fängt das Destillat in Salzsäure auf, so werden flüchtige Basen und ein pfeffermünzartig riechendes Oel erhalten. Die salzsaure Lösung bräunt sich beim Verdunsten, daher sie nochmals mit Kalilauge und vorgelegter Salzsäure gekocht wurde. Aus dem Destillat wurden nach Zusatz von Chlorplatin nacheinander Platinsalmiak und Krystalle erhalten, von denen

18) 0,1725 Grm. beim Glühen 0,071 Grm. = 41,16 pC. Platin hinterliefsen, dem Platingehalt des Methylaminplatinchlorids (41,61 pC. Pt) entsprechend.

Aethyltropin. — Die leicht erfolgende Lösung von Tropin in Jodäthyl erstarrt nach einigem Stehen durch Bildung von Hydriod-Aethyltropin, auch wenn noch absoluter Weingeist hinzugefügt wurde. Nach 2stündigem Erhitzen im Wasser-

bade wurde der schwach saure Inhalt des Rohres vom überschüssigen Jodäthyl befreit, fast ganz eingeengt und mit absolutem Weingeist vermischt. Die weifsen Krystalle verloren nach dem Trocknen neben Vitriolöl bei 100^0 kaum an Gewicht, aber färbten sich gelblich.

19) 0,302 Grm. gaben 0,448 CO^2 und 0,1912 HO.

20) 0,6322 Grm. mit dem aus 1,1 Grm. Silbersalpeter gebildeten Chlorsilber digerirt, gaben 1,1217 geschmolzenes Jod- und Chlorsilber.

		Hydriod-Aethyltropin	19) u. 20)
20 C	120	40,42	40,45
N	14	4,71	—
20 H	20	6,73	7,03
2 O	16	5,38	—
J	127	42,76	42,41
$C^{16}NH^{14}(C^4H^5)O^2$, HJ	297	100,00.	

Das salzsaure Aethyltropin bildet zerfliefsliche, sehr feine Nadeln. Zerlegt man es mit Silberoxyd und verdunstet die fast silberfreie, stark alkalische Lösung im Wasserstoffstrome, so bleibt Aethyltropin als braune amorphe Masse zurück, die sich nicht in Aether, aber in absolutem Weingeist löst. Sie läfst sich auch bei sehr hoher, der Glühhitze naher Temperatur nicht vollständig verflüchtigen, doch wird etwas glasartiges amorphes Destillat dem frisch destillirten Tropin ähnlich erhalten. Das Aethyltropin zieht aus der Luft Kohlensäure an. Es wird durch Erwärmen mit Jodäthyl leicht in jodwasserstoffsaures Salz verwandelt, welches aus dem mit absolutem Weingeist oder Aetherweingeist versetzten Gemenge anschiefst.

21) 0,2839 Grm. des durch Erwärmen von Aethyltropin mit Jodäthyl erhaltenen Salzes gaben 0,4144 CO^2 und 0,1765 HO = 39,81 pC. C und 6,91 H.

Demnach ist das Salz regenerirtes Hydriod-Aethyltropin und diese Base nicht fähig, mehr Aethyl aufzunehmen.

Chlorplatin-salzsaures Aethyltropin. — Hellgelbes Krystallpulver, aus der wässerigen Lösung durch absoluten Weingeist fällbar.

22) 0,1119 Grm. gaben 0,0298 Platin.

23) 0,1906 Grm. gaben 0,0504 Platin.

24) 0,3487 Grm, gaben 0,4096 CO^2 und 0,173 HO.

	Ueber Vitriolöl		22)	23) u. 24)
20 C	120	31,99	—	32,03
N	14	3,72	—	—
20 H	20	5,33	—	5,53
2 O	16	4,26	—	—
3 Cl	106,5	28,38	—	—
Pt	98,7	26,32	26,63	26,44
$C^{16}NH^{14}(C^4H^5)O^2, HCl, PtCl^2$	375,2	100,00.		

Atropasäure. — Pfeiffer's Resultaten gegenüber habe ich es für nöthig gehalten, diese Säure nochmals zu analysiren.

25) 0,2698 Grm. aus Weingeist krystallisirte und geschmolzene Säure gaben 0,7217 CO^2 und 0,1334 HO.

			Pfeiffer		Kraut	25)
18 C	108	72,97	72,6	73,6	72,34	72,95
8 H	8	5,41	5,9	6,1	5,51	5,49
4 O	32	21,62	—	—	—	—
$C^{18}H^8O^4$	148	100,00.				

Den Schmelzpunkt habe ich um 1 Grad höher als früher, zu $106^1/_2{}^0$ gefunden. Die Säure zieht sich beim Erhitzen im Glasrohr an den Wänden in die Höhe, verdampft mit säuerlichem und zum Husten reizenden Geruch und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. Sie ist destillirbar, nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig. Beim Verdunsten von wässeriger Lösung bleibt sie als Oel zurück, welches besonders bei unreiner Säure sich lange flüssig erhält. Ihre neutralen Salze fällen die Manganoxydulsalze nicht. Sie löst sich in $692^0,5$ Th. Wasser von $19^0,1$. Dagegen schmilzt die isomere Zimmtsäure bei 137^0 Herzog, $133^0,4$ Kraut; ihre selbst

sehr verdünnten Salze fällen die Manganoxydulsalze sogleich; auch löst sie sich erst in 3500 Th. Wasser von 17°.

Die Lösung der Atropasäure in Ammoniakwasser läfst beim Verdunsten neben Vitriolöl einen stark sauren, nicht mehr völlig in Wasser löslichen Rückstand. — Das Kalisalz bildet glänzende, in Weingeist lösliche Blättchen. — Das Silbersalz, durch Fällen der concentrirten Lösung des Kalksalzes mit Silbersalpeter erhalten, schiefst aus kochendem Wasser in Warzen an.

26) 0,2995 Grm. Silbersalz gaben 0,129 kohlehaltiges Silber = 43,07 pC. Die Formel $C^{18}H^{7}AgO^{4}$ verlangt 42,35 pC. Silber.

Atropasaurer Kalk. — Man übersättigt Atropasäure mit Kalkmilch, leitet Kohlensäure ein, kocht auf, verdunstet das Filtrat zur vollständigen Ausscheidung des kohlensauren Kalks zur Trockne, nimmt wieder mit heifsem Wasser auf und verdunstet neben Vitriolöl. — Grofse, lebhaft glasglänzende Krystalle des monoklinen Systems, die durch Vorwalten des basischen Pinakoïds 0 P tafelartig erscheinen. Zwei Ränder der Tafel (vgl. Fig. 6 auf Tafel I) sind zugeschärft durch ein Klinodoma, dessen Flächen mit 0 P Winkel von etwa 106° bilden, zwei andere durch das Orthopinakoïd $\infty P \infty$, welches gegen 0 P unter 77 bis 78° geneigt ist, und durch ein Hemidoma $+ x P \infty$, welches mit 0 P etwa 129° macht. Spaltbar parallel 0 P.

Die Form dieser Krystalle ist hinreichend characteristisch, um die Atropasäure zu kennzeichnen; dieselben werden bei freiwilligem Verdunsten verdünnter Lösungen immer erhalten, während das Abkühlen heifs gesättigter Lösungen Warzen lieferte, bei mikroscopischer Betrachtung sich auflösend in langgestreckte, anscheinend rechtwinkelige Tafeln und Säulen, weit kleiner und schärfer ausgebildet als die Nadeln des zimmtsauren Kalks.

Die unverletzten Tafeln beginnen an freier Luft erst nach Wochen zu verwittern, neben Vitriolöl tritt diese Erscheinung sogleich ein.

Sie enthalten 5 Atome Wasser, von denen $3^1/_2$ Atome neben Vitriolöl entweichen.

a. 27) 0,4385 Grm. Tafeln verloren in 4 Tagen neben Vitriolöl 0,065 Grm. an Gewicht, dann in 3 Tagen nicht mehr.

Tafeln		27)
$C^{18}H^7CaO^4$, $1^1/_2$ HO	85,14	—
$3^1/_2$ HO	14,86	14,82
$C^{18}H^7CaO^4$, 5 HO	100,00.	

b. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz verliert bei 100 bis 105° langsam einzelne Milligramme Wasser; nach 7 Tagen betrug der Verlust 3,34 pC. Dabei entwickelte das Salz den Geruch der Atropasäure, so dafs der Verlust ohne Zweifel nicht allein in Wasser bestand.

28. 0,4515 Grm. neben Vitriolöl getrocknetes Salz gaben 0,9835 CO^2 und 0,2015 HO.

29. 0,3392 Grm. bei 100° einige Stunden getrocknetes Salz gaben 0,737 CO^2.

			Ueber Vitriolöl 28)	Bei 100° 29)
18 C	108	59,83	59,41	59,26
$8^1/_2$ H	8,5	4,71	4,96	—
$4^1/_2$ O	36	19,95	—	—
CaO	28	15,51	—	—
$C^{18}H^7CaO^4$, $1^1/_2$ HO	180,5	100,00.		

c. Das neben Vitriolöl, dann bei 100° getrocknete Salz konnte auch durch 23stündiges Erhitzen auf 140° im Wasserstoffstrome nicht entwässert werden; erst durch einstündiges Erhitzen auf 190 bis 200° gelang dieses.

30) 0,2644 Grm. bei 190° getrocknetes Salz gaben 0,0778 kohlensauren Kalk.

	$C^{18}H^7CaO^4$	30)
CaO	16,76	16,48.

Das getrocknete Salz zog mit grofser Schnelligkeit 12 bis 12,66 pC. Wasser aus der Luft an.

d. Während es hiernach scheint, als entliefse das Salz sein Krystallwasser durchaus nicht bei 100 bis 140°, wurde eine andere Probe des neben Vitriolöl getrockneten Salzes durch 24stündiges Trocknen bei 110° wasserfrei erhalten.

31. 0,3735 Grm. verloren bei 110° 0,0357 Wasser und lieferten 0,1345 $CaSO^4$.

		31)
$C^{18}H^7CaO^4$ = CaO	16,76	16,39
2 HO	9,75	9,55.

Ich habe früher in einem bei 90° und in einem bei 115° getrockneten Salze einen der Formel $C^{18}H^7CaO^4 + 3$ aq. entsprechenden Kalkgehalt gefunden. Vielleicht liegen demnach hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bei den auf verschiedenen Wegen bereiteten benzoësauren Salzen beobachtet wurden.

Der atropasaure Kalk löst sich in etwa 42 bis 44 Th. Wasser von 18°,1, der zimmtsaure erst in 608 Th. von 17°,5.

Beim Erhitzen von Atropasäure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird Benzoësäure erhalten. Ich habe den Schmelzpunkt der so erhaltenen Benzoësäure zu 121°,5 bis 122° gefunden; ihr Kalksalz krystallisirte zu Anfang in Warzen, wie salylsaurer Kalk, aber durch Umkrystallisiren wurden die bekannten langen Nadeln erhalten.

32) 0,7195 Grm. lufttrockene Nadeln verloren bei 100° 0,1145 an Gewicht und gaben 0,1202 Kalk.

		32)
$C^{14}H^5CaO^4$ = CaO	19,85	19,87
3 HO	16,07	15,91

Die Isomerie der Atropasäure mit der Zimmtsäure beruht also nicht darauf, dafs in die eine Säure Benzoësäure, in die andere Salylsäure eingetreten ist. — Auch gegen Brom verhält sich die Atropasäure insofern der Zimmtsäure gleich, als sie wie diese 2 At. Brom aufnimmt.

33) 0,931 Grm. Atropasäure nahmen 1,0105 Brom auf = 108,5 pC. (2 At. Brom = 108,1 pC.)

Rauchende Salzsäure zerlegt Atropin ebenfalls und bildet dieselben Producte wie Barythydrat; es gelingt hierbei leicht die Base, schwieriger die Säure rein zu erhalten. — Zur vollständigen Zersetzung ist 4 stündiges Erhitzen auf 120° ausreichend. Man verdünnt den bei nicht völlig reinem Atropin weinroth gefärbten Inhalt des Rohres mit Wasser, schüttelt wiederholt mit möglichst weingeistfreiem Aether und dampft nach Entfernung der ätherischen Schicht die unterstehende Lösung zur Trockne ein. Aus dem rückbleibenden salzsauren Salz wurde das Tropin durch Zusatz von Silberoxyd u. s. w. wie oben ausgeschieden und in seinem Verhalten, besonders auch beim Destilliren mit dem durch Barythydrat erzeugten übereinstimmend gefunden.

Analysirt wurden die folgenden Verbindungen des mit Salzsäure erzeugten Tropins.

Chlorplatin-salzsaures Tropin. — Hellgelbrothe, schiefe rhombische Tafeln, ∞P, 0P, die basischen Flächen auf die spitze Kante der Säule aufgesetzt. — Dieses Salz tritt also in drei äufserlich sehr von einander verschiedenen Formen auf, ein Umstand, welcher mich lange an der Einerleiheit der durch Baryt und der durch Salzsäure aus Atropin erhaltenen Producte zweifeln liefs.

34) 0,308 Grm. gaben 0,3178 CO^2 und 0,1371 HO.

35) 0,3607 Grm. gaben 0,1004 Platin.

36) 0,3815 Grm. gaben 0,3925 CO^2 und 0,1548 HO.

37) 0,394 Grm. gaben 0,112 Platin.

	Ueber Vitriolöl		34) u. 35)	36) u. 37)
16 C	96	27,65	28,07	28,06
N	14	4,03	—	—
16 H	16	4,61	4,95	4,77
2 O	16	4,61	—	—
3 Cl	106,5	30,67	—	—
Pt	98,7	28,43	27,83	28,43
$C^{16}NH^{15}O^2$, HCl, $PtCl^2$	347,2	100,00.		

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 185° erlitt die Base keine weitere Veränderung, indem sie nach dieser Behandlung im Platindoppelsalz den ursprünglichen Platingehalt zeigte.

38) 0,5045 Grm. gaben 0,1404 Platin = 27,83 pC.

Mit Jodäthyl und absolutem Weingeist lieferte sie glänzende quadratische Tafeln und lange Nadeln von Hydriod-Aethyltropin, die in gewöhnlicher Weise in Platindoppelsalz verwandelt wurden. — Das chlorplatinsalzsaure Aethyltropin wurde so in orangerothen monoklinen Combinationen eines Prismas von 101°26′ erhalten, dessen spitze Kanten ein Orthopinacoïd ∞P∞ abstumpft. Dazu kommt eine basische Fläche, ein Klinodoma und zwei hintere Octaëderflächen, zu klein zum Messen der Winkel.

39) 0,3988 Grm. gaben 0,4698 CO^2 und 0,199 HO.

40) 0,2064 Grm. gaben 0,0538 Platin.

	Ueber Vitriolöl		39) u. 40)
20 C	120	31,99	32,12
N	14	3,72	—
20 H	20	5,33	5,54
2 O	16	4,26	—
3 Cl	106,5	28,38	—
Pt	98,7	26,32	26,06
$C^{16}NH^{14}(C^4H^5)O^2$, HCl, $PtCl^2$	375,2	100,00.	

Das Aethyltropin erleitet beim Abdampfen seiner Lösung im Wasserbade keine Zersetzung unter Austreten von Weingeist. Um dieses zu constatiren, wurde ein Theil (41) des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chlorsilber, ein zweiter (42) mit Silberoxyd zerlegt, in beiden Fällen eingedampft und in Platindoppelsalz verwandelt.

41) 0,281 Grm. gaben 0,0745 Platin = 26,51 pC.

42) 0,4275 Grm. gaben 0,112 Platin = 26,20 pC.

Es wird durch nochmaliges Behandeln mit Jodäthyl nicht in eine äthylreichere Base verwandelt, indem nach wiederholtem Erhitzen mit Jodäthyl ergaben :

43) 0,4045 Grm. Hydriod-Verbindung 0,822 Jodsilber = 48,01 pC. Jod. Rechnung für jodwasserstoffsaures Aethyltropin = 42,76 pC.

44) 0,2918 Grm. Platindoppelsalz 0,0773 Platin = 26,44 pC.

Aus der mittelst Salzsäure neben dem Tropin erzeugten Säure habe ich das für Atropasäure characteristische Kalksalz erhalten und glaube demnach die Einerleiheit beider Säuren annehmen zu dürfen, obgleich ich für diese Ansicht noch keine Zahlenbelege beibringen kann. Durch die Gegenwart der grofsen Menge Salzsäure in der Lösung wird die Säure, falls man weingeisthaltigen Aether zum Ausziehen anwendet, leicht ätherificirt und bleibt dann, wie ich in meiner ersten Mittheilung angab, beim Verdunsten als Oel zurück, welches erst nach Wochen erstarrt. Dieser Aether scheint kaum destillirbar und sehr schwer durch Alkalien zersetzbar zu sein. — Die Untersuchung dieser Säure soll, so weit das vorhandene Material reicht, fortgesetzt werden.

Die vorstehende Untersuchung bestätigt somit die Angaben, welche Lossen neuerdings über die Zerlegung des Atropins mit Salzsäure, und die, welche H. Ludwig über die Natur der aus Atropin erhaltenen Benzoësäure machte. Eingehendere Versuche über die Constitution des Tropins scheinen mir erst dann Erfolg zu versprechen, wenn das Verhalten analoger Basen (etwa des Oxäthylamins von Wurtz) genügend untersucht ist.

---

2) Ueber das Glycin;

von *K. Kraut* und *Fr. Hartmann.*

Bereits zu der Zeit, als Cahours in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Aminsäuren die Analogie dieser Ver-

bindungen mit dem Glycin, Alanin und Leucin hervorhob, hatte einer von uns versucht, die dem Aethyl-Benzalanin entsprechenden Verbindungen, also die Aether des Glycins und Alanins, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycin- und Alaninsilber darzustellen. Dabei ergab sich das überraschende und damals unerklärliche Resultat, dafs namentlich vom Alaninsilber mehr als 1 Atom Jodäthyl aufgenommen wurde und dafs demnach der Rückstand bei der unten anzugebenden Behandlung nicht eine dem Methylglycin entsprechende Verbindung, sondern nur wieder Glycin oder Alanin lieferte. Obgleich nun unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand durch die Arbeiten von Volhard, Schilling und Heintz sehr weit vervollständigt worden sind, zeigen unsere oft unterbrochenen und nach langen Zwischenräumen wieder aufgenommenen Versuche einiges Eigenthümliche, was wir, zugleich mit den gelegentlichen Beobachtungen, hier zusammenstellen.

1. *Darstellung von Glycin aus Hippursäure.* — Man giefst die durch Kochen mit rauchender Salzsäure erhaltene Lösung von der erstarrten Benzoësäure ab, kocht letztere noch einmal mit Salzsäure, giefst wieder ab, verdunstet die Lösungen und erhitzt den Rückstand von salzsaurem Glycin über freiem Feuer, so lange noch Salzsäure oder Benzoësäure fortgeht, wozu man ziemlich starke Hitze anwenden kann. Man löst in Wasser, versetzt mit Silberoxyd, so lange noch Chlorsilber gebildet wird, befreit das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber, filtrirt und verdunstet, wo bei Anwendung reiner Materialien sogleich reines Glycin erhalten wird.

2. *Barytwasser und Glycin.* — Erst bei sehr hoher Temperatur tritt Zersetzung ein, bei der Ammoniak, kein Methylamin gebildet wird. Die nach 7 stündigem Erhitzen auf 250° erhaltene flüchtige Base gab 0,1125 Grm. Platindoppelsalz mit 0,050 Grm. = 44,44 pC. Platin. — Ebenso wird

auch durch Jodwasserstoff der Stickstoff des Glycins in Ammoniak verwandelt. Dabei treten leicht Explosionen ein (Versuch von H. L. Buff).

3. *Bleisuperoxyd, Schwefelsäure und Glycin.* — Bekanntlich zerfällt Glycin beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Kohlensäure, Wasser und Blausäure. Der nachstehende Versuch zeigt, dafs auch diese letztere ziemlich vollständig (qualitativ wurde sie im entweichenden Gase nachgewiesen) weiter zerlegt wird. 0,534 Grm. Glycin verloren im Kohlensäureapparate mit Bleisuperoxyd und Vitriolöl 0,6365 Grm. = 119,2 pC. an Gewicht. Die Gleichung $\mathrm{C^2H^5N\Theta^2} + 3\,\Theta = 2\,\mathrm{C\Theta^2} + \mathrm{NH^3} + \mathrm{H^2\Theta}$ erfordert 117,2 pC. Verlust.

4. *Halb-salzsaures Glycin.* — Löst man das einfach-salzsaure Glycin in Weingeist und leitet Ammoniak ein, so fallen Nadeln dieser Verbindung nieder.

0,460 Grm. gaben 0,351 Chlorsilber = 18,8 pC. Chlor; die Formel $2\,\mathrm{C^2H^5N\Theta^2}, \mathrm{HCl}$ verlangt 19 pC. Chlor.

5. *Glycinsilber.* — Die Darstellung der Verbindung $\mathrm{C^2NH^4Ag\Theta^2}$ gelingt nur, wenn man die durch Kochen mit Silberoxyd gesättigte Glycinlösung erkaltet und neben Vitriolöl verdunstet; beim Abdampfen in der Wärme wird Silber reducirt, durch Fällen mit Weingeist die Verbindung mit 52,3 pC. Silber, 3 At. Silber auf 4 At. Glycin haltend, ausgeschieden.

6. *Glycinsilber gegen Jodäthyl.* — Beim Erhitzen beider Körper wurden 65 bis 75, erst nach mehrmaligem Zufügen von Jodäthyl und Austreiben des Ueberschusses 80 pC., bei langem Stehen in der Kälte und darauf folgendem Erhitzen 111 pC. (1 At. = 85,7 pC.) Jodäthyl aufgenommen. Die wässerige Lösung des Products hält meistens Jodwasserstoff; wird sie nacheinander mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt und verdunstet, so bleibt nur Glycin; wird sie eingedampft und mit trockenem Barythydrat destillirt, so wird aufser anderen Basen Aethylmethylamin erhalten.

0,174 Grm. des Platindoppelsalzes gaben 0,066 Platin oder 37,93 pC.; Methylaminplatinsalmiak hält 41,68, Aethylmethylaminplatinsalmiak 37,28 pC. Platin.

Diese Versuche ergeben also, dafs beim Erhitzen von Glycinsilber mit Jodäthyl, wobei flüchtige Producte nicht auftreten, ein Glycin gebildet wird, welches an der Stelle von Wasserstoff Aethyl enthält; ferner dafs diese Verbindung durch Silberoxyd zerlegbar, also nicht dem Sarkosin analog constituirt ist, und endlich, dafs sie durch Jodäthyl noch weiter verändert wird. Sie selbst oder ihr jodwasserstoffsaures Salz zersetzt sich beim Destilliren mit Baryt dem Glycin analog, nach der Gleichung :

$$Є^2NH^4(Є^2H^5)Θ^2 = ЄΘ^2 + N\begin{cases}Є^2H^5\\ЄH^3.\\H\end{cases}$$

Fügt man dem Gemenge von Glycinsilber und Jodäthyl noch trockenes Silberoxyd zu, so wirkt in der Kälte das Jodäthyl zuerst allein auf das Silberoxyd, beim Erhitzen entweicht kohlensaures Ammoniak (im Platinsalz wurden 43,91 und 44,4 pC. Platin gefunden).

7. *Alaninsilber gegen Jodäthyl.* — Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl, zuletzt auf 140°, wurden 118 bis 119 pC. Jodäthyl aufgenommen, also wiederum weit mehr als 1 Atom (Rechnung = 79,5 pC.). In der wässerigen Lösung des Rückstandes wurde Jodwasserstoffsäure, durch Einengen und Fällen mit Weingeist auch unverändertes Alanin nachgewiesen. Der durch Entfernung der gelösten Jodwasserstoffsäure mit Silberoxyd, des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen gewonnene Körper zeigte auch hier die Eigenschaften und den Kohlegehalt des Alanins (gefunden 41,1 pC. C, berechnet 40,4 pC.).

Hier treten die berührten Verhältnisse noch deutlicher hervor; 2 At. Jodäthyl wirken auf 1 At. Alaninsilber, eine

jodwasserstoffsaure Verbindung erzeugend, aus welcher Silberoxyd wieder Alanin regenerirt.

8. *Glycinäthyläther.* — Wir haben nun nach der Weise von Schilling, dessen Arbeit mittlerweile bekannt wurde, Jodäthyl mit Glycin und absolutem Weingeist erhitzt, die jodwasserstoffsaure Verbindung $Ꞓ^4NH^9Ɵ^2$, HJ neben Vitriolöl *vollständig* getrocknet und durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd zerlegt, uachdem aller möglicherweise noch anhängende Weingeist durch langes Kochen der wässerigen Lösung entfernt war. Aus der Zersetzung resultirte ein Destillat von 0,9986 spec. Gewicht, welches nach der Concentration mit Hülfe von Kupfervitriol die Weingeistreaction mit Platinmohr gab, und ein Rückstand, der nach Beseitigung des Silbers sich als Glycin erwies. Diese Zersetzung ist durchaus derjenigen der zusammengesetzten Aether analog; das Glycin, halb Säure, halb Ammoniak, vermag das Aethyl an zwei verschiedenen Stellen aufzunehmen und so entweder das Aethylglycin von Heintz

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^5\\H\\ꞒH^2\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}ꞒƟ\\H\end{matrix}\right\}Ɵ,\ \text{oder den Glycinäthyläther}\ \left.\begin{matrix}H\\H\\ꞒH^2\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}ꞒƟ\\Ꞓ^2H^5\end{matrix}\right\}Ɵ$$

zu bilden. Letzterer, nur in Verbindung mit Säuren *) beständig, zerfällt mit Silberoxyd in Weingeist und Glycin:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\ꞒH^2\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}ꞒƟ\\Ꞓ^2H^5\end{matrix}\right\}Ɵ + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\\ꞒH^2\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}ꞒƟ\\H\end{matrix}\right\}Ɵ + \left.\begin{matrix}Ꞓ^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Ɵ.$$

9. *Jodmethyl mit Glycinmethyläther.* — Durch Erhitzen von Jodmethyl mit Glycin und absolutem Weingeist erhielt Schilling die jodwasserstoffsaure Verbindung seiner Dimethylamidoessigsäure $= Ꞓ^2NH^3, 2\,ꞒH^3, Ɵ^2$, HJ. Wir haben

---

*) Wir haben aufser der jodwasserstoffsauren auch die salpetersaure Verbindung krystallisirt erhalten und letztere obwohl vergeblich mit salpetersaurem Silber zu verbinden gesucht.

auch diesen Körper in Bezug auf sein Verhalten gegen Silberoxyd untersucht. — Die Reaction zwischen Jodmethyl und Glycin verläuft nach der Gleichung :

$3\,\Theta^2H^5N\Theta^2 + 2\,\Theta H^3J = 2(\Theta^2H^5N\Theta^2), HJ + \Theta^2NH^4, \Theta H^3, \Theta^2 + \Theta H^3J$,

das heifst, es wird nur $^1/_3$ des Glycins in die Methylverbindung übergeführt, der Rest als halbjodwasserstoffsaures Salz ausgeschieden. Da dieser letztere Körper in absolutem Weingeist unlöslich ist, so können beide Producte damit getrennt werden. Man unterwirft die weingeistige Lösung der Destillation, schüttelt den Rückstand mit Chlorsilber und verwandelt dadurch die leicht sich bräunende Jodverbindung in die beständigere Chlorverbindung, welche neben Vitriolöl in weifsen luftbeständigen Nadeln anschiefst :

0,2875 Grm. gaben 0,2978 Chlorsilber.

0,4397 Grm. gaben 0,532 CO^2 und 0,2847 HO.

			Gefunden
4 Θ	48	34,42	33,00
N	14	10,04	—
10 H	10	7,14	7,19
2 Θ	32	22,94	—
Cl	35,5	25,46	25,60
	139,5	100,00.	

Dieser Körper verbindet sich nicht mit Chlorplatin, er kann mit Wasser ohne Veränderung zu erleiden gekocht werden. Als dagegen 10 Grm. mit Wasser und feuchtem Silberoxyd gekocht wurden, konnte Methylalkohol im Destillat durch das niedrige spec. Gew., den unter 100° liegenden Siedepunkt und den Geschmack nachgewiesen werden. Der Rückstand erwies sich nach Entfernung des Silbers als Glycin, indem 32,59 pC. C und 6,98 H, in der bei 110° getrockneten Kupferverbindung 37,20 und 37,47 pC. Oxyd gefunden wurden; Rechnung 32 pC. C, 6,67 H; im Glycinkupfer 37,56 pC. Kupferoxyd. Das beim Einwirken von Jodmethyl auf Glycin entstehende Product ist demnach nicht

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\CH^2\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right\}O, HJ$$

oder Hydriod-Sarcosinmethyläther, sondern es besitzen die Aether des Glycins die Fähigkeit, sich mit noch einem Atom Jod- oder Chloräthyl oder Methyl zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen, deren Formel demnach

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\CH^2\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right\}O, CH^3Cl$$

zu schreiben ist. Die Einwirkung des Jodäthyls auf Basen erlaubt demnach nicht in allen Fällen einen Schlufs auf die Anzahl von Wasserstoffatomen zu ziehen, welche noch nicht durch kohlenhaltige Radicale ersetzt sind; ist die Base dem Glycin analog constituirt, so kann durch Jodäthyl auch ein Aether gebildet werden, ohne dafs der ammoniakalische Wasserstoff von der Reaction berührt wird. Wir würden das Aethylkreatinin von Neubauer für eine solche Verbindung halten, wenn es nicht Neubauer gelungen wäre, das Platindoppelsalz herzustellen, dessen Existenz nicht für die Ansicht, Aethylkreatinin sei Kreatininäthyläther, spricht.

10. *Acetursäure.* — Glycin bräunt sich beim Erhitzen mit Chloracetyl; ebenso wirkt das Chlorür auf Glycinsilber so heftig, dafs dabei secundäre Producte auftreten. Aber kocht man in absolutem Aether vertheiltes Chloracetyl längere Zeit mit etwas überschüssigem Glycinsilber, filtrirt und wascht den Rückstand noch mit Aether aus, so bleibt ein Gemenge von Chlorsilber, Glycinsilber und Acetursäure ungelöst, aus dem letztere Verbindung durch absoluten Weingeist ausgezogen werden kann. Durch Abdestilliren des Weingeists und Erkalten wird sie in kleinen weifsen Krystallen erhalten, die sich in Wasser und Weingeist lösen, sauer reagiren und

schmecken. Sie bräunen sich bei 130°, ohne vorher Wasser zu verlieren, und werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

0,1398 Grm. gaben 0,2127 CO^2 und 0,081 HO.

			Gefunden
4 Ꞓ	48	41,03	41,5
N	14	11,97	—
7 H	7	5,98	6,4
3 Θ	48	41,02	—
$\mathrm{Ꞓ^4NH^7Θ^3}$	117	100,00.	

Die Acetursäure bildet nur lösliche Salze. Ihr Kalksalz scheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus der neben Vitriolöl stehenden Lösung; das Blei- und Silbersalz krystallisiren. Die Säure wird auch, aber weniger rein, aus getrocknetem Glycinzink und Chloracetyl erhalten. Neutralisirt man das Product mit Kalk und versetzt mit Weingeist, so fällt acetursaurer Kalk nieder, der durch Auflösen in Wasser, partielles Fällen mit Weingeist, wodurch die färbenden Stoffe zuerst niederfallen, gereinigt, dann durch Salzsäure zerlegt werden kann.

Da nun dem Glycinsilber unzweifelhaft die Formel $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{ꞒH^2}\left\{\left.\begin{matrix}\mathrm{ꞒΘ}\\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ}\right.\end{matrix}$, der Acetursäure (und den in analoger Weise erhaltenen Säuren) dagegen die Formel $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ^2H^3Θ}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{ꞒH^2}\left\{\left.\begin{matrix}\mathrm{ꞒΘ}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ}\right.\end{matrix}$ zukommt, so mufs die Bildung derselben in zwei Perioden erfolgen, indem die erste Einwirkung des Chloracetyls nur die Bildung des anhydridartigen Körpers $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}\\ \mathrm{ꞒH^2}\left\{\left.\begin{matrix}\mathrm{ꞒΘ}\\ \mathrm{Ꞓ^2H^3Θ}\end{matrix}\right\}\mathrm{Θ}\right.\end{matrix}$ zur Folge haben kann, welcher dann der Zersetzung zwischen Ammo-

niak und zusammengesetzten Aethern analog durch Umlagerung im eigenen Molecul in Acetursäure übergeht *).

11. *Benzoyl-Hippursäureanhydrid.* — Nach dem Vorstehenden erschien es möglich, dafs diese Umlagerung auch dann stattfinden würde, wenn schon eines der im Glycin enthaltenen beiden ammoniakalischen Wasserstoffatome durch ein Säureradical ersetzt war und nun ein zweites eingeführt würde; wir hielten es für denkbar, dafs die Einwirkung des Chlorbenzoyls auf Hippursäure die Bildung einer einbasischen Säure von der Formel $\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^7H^5O \\ CH^2\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right\}N$ hätte bewirken können.

Als bei 100 bis 110° getrocknetes hippursaures Silber mit Chlorbenzoyl und absolutem Aether gekocht, die Lösung vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirt und verdunstet wurde, blieb ein saurer Krystallbrei zurück. Dieser wurde mit Aether und wässerigem kohlensaurem Kali geschüttelt und gab an letzteres Benzoësäure ab, deren Kalksalz in den Formen des salylsauren Kalks anschofs. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt, wobei der Niederschlag zum braunen

*) Acetursäure könnte auch durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Acetamid entstehen :

$$2\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} Cl \\ CH^2 \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ CH^2\left\{\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\}O \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N, HCl$$

Als wir beide Substanzen oder auch Monochloressigäther mit Acetamid auf 168° erhitzten, bräunte sich der Inhalt des Rohrs unter Ausscheidung von Salmiak; als noch absoluter Weingeist zugefügt und 21 Stunden auf 150 bis 180° erhitzt wurde, war ebenfalls viel Salmiak, dann auch Essigäther oder Monochloressigäther gebildet. Es ist uns nicht gelungen, aus den braunen unkrystallisirbaren Producten etwas anderes als Glycolsäure, namentlich nicht Acetursäure oder Biacetamid daraus auszusondern.

Harz zusammenflofs. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet. Erst nach wochenlangem Stehen wird es zerreiblich.

0,264 Grm. gaben 0,649 CO^2 und 0,123 HO.

16 C	192	67,84	67,05
N	14	4,95	—
13 H	13	4,60	5,18
4 O	64	22,61	—
	283	100,00.	

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.CH^2\right\}CO\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$$

Einfache Gewinnung des Thalliums;

von *R. Bunsen.*

Auf dem grofsen Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar am Unterharz versiedet man eine aus Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge, die so reich an Thallium ist, dafs man dieses Metall mit Leichtigkeit pfundweise daraus darstellen kann. Die Lauge, deren specifisches Gewicht 1,441 bei 24° C. beträgt und von der Tausende von Centnern zu Gebote stehen, besitzt nach einer von Herrn Dr. Neuhoff in meinem Laboratorium ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung in 100 Gewichtstheilen :

Schwefelsaures Zinkoxyd	21,740
Schwefelsaures Manganoxydul . . .	8,230
Schwefelsaure Magnesia	0,717
Schwefelsaures Kali	0,581
Schwefelsaures Cadmiumoxyd . . .	0,536
Schwefelsaures Natron	0,443
zu übertragen .	32,247

Uebertrag	32,247
Schwefelsaures Eisenoxydul	0,386
Schwefelsaures Kupferoxyd	0,285
Schwefelsaurer Kalk	0,075
Schwefelsaure Thonerde	0,060
Schwefelsaures Bleioxyd	0,008
Spur von schwefelsaurem Lithion	0,000
Chlorthallium	0,050
Spur von arseniger Säure	0,000
Spur von Antimonoxyd	0,000
Spur von Phosphorsäure	0,000
Wasserhaltige Schwefelsäure	0,119
Chlorwasserstoffsäure	0,009
Wasser	66,761
	100,000.

Sie giebt mit ihrem gleichen Volumen Salzsäure versetzt einen erheblichen Niederschlag von Chlorthallium, und Jodkalium erzeugt darin nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff die bekannte gelbe Fällung von Jodthallium. Fügt man der Flüssigkeit, ohne das Kupfer zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in hinlänglicher Menge hinzu, so fällt das Jodthallium ohne das Kupfer allein nieder; war die angewandte Menge des unterschwefligsauren Salzes nicht zureichend, so ist die Fällung mit mehr oder weniger Kupferjodür verunreinigt. Ich erhielt bei einer einzigen in einem der Laugenbottiche der Fabrik vorgenommenen Fällung aus ungefähr einem Cubikmeter Lauge durch Zusatz einer Lösung, welche 10 Kilogrm. unterschwefligsaures Natron und gegen 2 Kilogrm. Jodkalium enthielt, 2,7 Kilogrm. eines graugelben Niederschlags, welcher 0,91 Kilogrm. reines Jodthallium lieferte. Da ein Zusatz von Salzsäure oder von Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron den Betrieb der Vitriolgewinnung erheblich stören würde, so habe ich ein anderes

Verfahren versucht, welches nicht nur einfacher und wohlfeiler auszuführen ist, sondern auch eine wesentliche Verbesserung in der Hauptfabrikation, des Zinkvitriols, mit sich bringt. Diefs besteht darin, dafs man das Kupfer, Cadmium und Thallium durch Einsenken von Zinkblechen in die *kalte* Lauge niederschlägt, und aus dem erhaltenen rasch abgegespülten Metallpulver, welches zugleich zur Gewinnung von Kupfer und Cadmium dienen kann, das Thallium abscheidet. Aus einem Cubikmeter Lauge erhält man in wenigen Tagen auf diese Weise für 7,4 Kilogrm. aufgelöstes Zink 6,4 Kilogrm. eines schwammigen Metallniederschlags, der sich in einem Spitzbeutel von Wollenzeug in wenigen Minuten auswaschen läfst. Dieser Niederschlag enthält aufser etwas Zink und Blei

Cadmium	4,2	Kilogrm.
Kupfer	1,6	„
Thallium	0,6	„

Wird derselbe mit Wasser, dem man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zusetzt, digerirt, so löst sich das Thallium und Cadmium leicht mit Wasserstoffentwickelung auf, unter Zurücklassung des 1,6 Kilogrm. betragenden Kupfers. Die schwefelsaure Lösung giebt mit 0,5 Kilogrm. Jodkalium gefällt 0,97 Kilogrm. chemisch reines Jodthallium, das sich leicht durch Decantation auswaschen läfst. Stellt man in die übrigbleibende Flüssigkeit ein Zinkblech, so scheidet sich das Cadmium metallisch aus. Wohlfeiler noch, jedoch mit erheblicherem Verlust, läfst sich das Thallium als Chlorverbindung niederschlagen; dann aber enthält das abgeschiedene Cadmium noch eine erhebliche Verunreinigung von Thallium.

Ueber einige Derivate des Acetons und die Umwandlung desselben in Allylen;

von *G. Borsche* und *Rud. Fittig.*

Von den verschiedenen Ansichten über die Constitution der Acetone hat die von Gerhardt zuerst ausgesprochene, dafs sie Verbindungen von Säureradicalen mit Alkoholradicalen seien, rasch allgemeine Anerkennung gefunden, weil sie durch zahlreiche Reactionen unterstützt wurde. Eine sehr wesentliche Bestätigung erhielt diese Ansicht, als es Freund *) vor Kurzem gelang, das gewöhnliche Aceton durch wechselseitige Zersetzung von Zinkmethyl und Chloracetyl, also durch glatte Synthese darzustellen. Danach scheint das Aceton ein Aldehyd zu sein, in welchem das typische Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist, es scheint zu dem Aldehyde in demselben Verhältnifs zu stehen, wie der Essigsäure-Methyläther zur Essigsäure; aber das ganze Verhalten des Acetons zeigt sofort, dafs das Band, mit welchem in ihm die beiden Radicale an einander gebunden sind, ein ungleich festeres, als beim Essigsäure-Methyläther ist. Bei der Einwirkung der verschiedensten Agentien werden, wie die früheren Arbeiten des Einen von uns und besonders auch die neuen schönen Versuche von Friedel so deutlich zeigen, nur Verbindungen der G_3 enthaltenden Reihe gebildet, so dafs es scheint, als ob bei der Bildung des Acetons das Kohlenstoffatom des Methyls sich mit den beiden Kohlenstoffatomen des Acetyls so fest vereinigt, dafs es, durch glatte Reactionen wenigstens, nicht wieder davon zu trennen ist. Die Versuche, welche wir im Nachfolgenden

---

*) Diese Annalen CXVIII, 1.

beschreiben wollen, liefern eine neue Bestätigung für diese Ansicht, da sie zeigen, dafs es durch vollständig glatt verlaufende Zersetzungen möglich ist, das Aceton in einen Kohlenwasserstoff mit drei Atomen Kohlenstoff zu verwandeln, der vollständig identisch mit dem von Sawitsch entdeckten Allylen ist.

Da wir bei diesen Versuchen das Dichloraceton in gröfserer Menge darstellen mufsten, so schicken wir einige Beobachtungen voraus, welche wir bei dieser Gelegenheit machten.

1. *Darstellung des Dichloracetons.*

Wenn in gut abgekühltes Aceton Chlorgas im zerstreuten Sonnenlicht geleitet wird, so findet lange Zeit hindurch vollständige Absorption statt, ohne dafs sich auch nur eine Spur Salzsäure entwickelt. Diefs führte uns zu der Vermuthung, dafs das Aceton sich in der Kälte ebenso mit zwei Atomen Chlor direct vereinige, wie es Linnemann *) vor einiger Zeit beim Behandeln von Aceton mit Brom gefunden zu haben glaubt, und dafs durch Erhitzen dieser Verbindung die Darstellung eines Monochloracetons möglich sei. Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Monochloracetons hat Riche **) allerdings bereits erhalten, als er durch ein Gemisch von Aceton und Salzsäure einen galvanischen Strom leitete, aber die Eigenschaften dieser Verbindung und besonders der Umstand, dafs der Siedepunkt derselben nur 3° niedriger als der des Dichloracetons liegt, machen es sehr unwahrscheinlich, dafs sie einfach-gechlortes Aceton sei. Vielleicht hat hier durch moleculare Umlagerung die Bildung des gleich zusammengesetzten Epichlorhydrins stattgefunden, dessen Siedepunkt bei 120° liegt. Auch Linnemann giebt

*) Diese Annalen CXXV, 307.

**) Daselbst CXII, 321.

an, dafs das durch directe Addition von zwei Atomen Brom aus dem Aceton erhaltene Product bei der Destillation Epibromhydrin neben anderen isomeren Verbindungen liefere; leider fehlen aber für alle diese Angaben von Linnemann die analytischen Belege vollständig und die Beobachtung des Geruchs und einiger anderer physikalischer Eigenschaften können jetzt unmöglich noch zur Feststellung von Thatsachen hinreichen.

Unsere Versuche zeigten uns, dafs durch Behandlung des Acetons mit Chlorgas weder ein einfach-gechlortes Aceton, noch das Epichlorhydrin darstellbar ist. Wenn das Aceton bei 0^0 nur so lange mit Chlorgas behandelt wird, bis die ersten Nebel von Salzsäure auftreten, und darauf destillirt wird, so entwickeln sich Ströme von Salzsäure und es geht anfänglich viel unverändertes Aceton über. Nachdem wir dieses durch Waschen des Destillates mit Wasser entfernt hatten, erhielten wir bei abermaliger Destillation nur ein bei 117 bis 120^0 siedendes Product, welches 53 pC. Chlor enthielt. Die Formel $G_3H_4Cl_2\Theta$ verlangt 58,6 pC., die Formel $G_3H_5Cl\Theta$ nur 38,4 pC. Das analysirte Product war demnach Dichloraceton, verunreinigt mit einer sehr geringen Menge Aceton, welches durch Waschen mit Wasser nicht vollständig entfernt war, und es folgt aus diesem Versuche, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf Aceton sich sofort Dichloraceton bildet und die entstehende Salzsäure in der Kälte nur vom überschüssigen Aceton absorbirt wird.

Um das Dichloraceton in gröfserer Menge zu erhalten, behandelten wir das Aceton so lange in der Kälte mit Chlorgas, bis es von mechanisch gebundenem Chlor gelbgrün gefärbt war, und erhitzten darauf die Flüssigkeit am umgekehrten Liebig'schen Kühler einige Stunden zum Sieden, um die Salzsäure auszutreiben. Diese Reinigungsmethode ist dem Waschen mit Wasser bei weitem vorzuziehen, da das

Dichloraceton darin nicht vollständig unlöslich ist. Das Rohproduct wurde dann sofort durch mehrmalige fractionirte Destillation gereinigt.

Das vollständig reine Dichloraceton siedet constant bei 120°. Es besitzt einen angenehmen ätherartigen Geruch. Der heftige, die Augen so sehr angreifende Geruch, der von allen Chemikern beobachtet wurde, welche bis jetzt mit dem Dichloraceton arbeiteten, rührt nur von einer Verunreinigung her und verschwindet bei oft wiederholter Destillation vollständig.

2. *Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraceton.*

Beim Behandeln mit Phosphorchlorid verhält sich das Aceton, wie Friedel*) fand, genau so, wie das Aldehyd, indem es nur sein Sauerstoffatom gegen zwei Atome Chlor austauscht. Es entsteht eine mit dem Propylenchlorür isomere Verbindung $\mathrm{C_3H_6Cl_2}$, welche *Methylchloracetol* genannt wurde. Neben dieser erhielt Friedel ein anderes Chlorür $\mathrm{C_3H_5Cl}$, welches auch aus dem Methylchloracetal leicht beim Behandeln mit Natriumalkoholat, Ammoniak und Silbersalzen entstand, und welches nach Friedel identisch mit dem Monochlorpropylen ist.

Hiernach stand zu erwarten, dafs das Dichloraceton sich gegen Phosphorchlorid ähnlich verhalten und ein Chlorid von der Zusammensetzung $\mathrm{C_3H_4Cl_4}$ liefern würde. Als wir indefs reines Dichloraceton mit Phosphorchlorid in dem Verhältnifs zusammenbrachten, dafs auf ein Molecul des ersteren etwas mehr als ein Molecul des letzteren kam, fand in der Kälte gar keine Einwirkung statt, beim Erwärmen löste sich das Phosphorchlorid, aber beim Erkalten und selbst nach der Destillation des Gemisches krystallisirte die gröfste Menge

*) Diese Annalen CXII, 236.

desselben wieder heraus und die mit Wasser behandelte Masse bestand aus fast ganz reinem Dichloraceton. Wir hielten darauf das Gemisch in einem Kolben am umgekehrten Kühler so lange im Sieden, bis beim Erkalten kein Phosphorchlorid mehr auskrystallisirte. In der Regel war dazu etwa zweitägiges Erhitzen nöthig, aber es gelang uns auch auf diese Weise nie, die ganze angewandte Menge von Dichloraceton zu zersetzen. Das Product wurde dann durch Waschen mit Wasser vom Phosphoroxychlorid und dem unveränderten Superchlorid befreit, mit Chlorcalcium entwässert und der Destillation unterworfen. Nachdem das unzersetzte Dichloraceton abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch auf 150° und jetzt ging fast die ganze Flüssigkeit bis 155° über. Durch wiederholte Destillation wurde hieraus ein bei 153° constant siedendes Liquidum erhalten, dessen Analyse die Formel $\mathrm{C_3H_4Cl_4}$ ergab.

1) 0,224 Grm. Substanz gaben 0,165 Kohlensäure = 0,045 C und 0,048 Wasser = 0,0053 H.

2) 0,2341 Grm. Substanz gaben 0,1734 Kohlensäure = 0,0472 C und 0,0446 Wasser = 0,0049 H.

3) 0,1996 Grm. Substanz gaben 0,626 Chlorsilber = 0,1548 Cl.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
$\mathrm{C_3}$	36	19,78	20,08	20,20	—
$\mathrm{H_4}$	4	2,20	2,38	2,09	—
$\mathrm{Cl_4}$	142	78,02	—	—	77,58
	182	100,00.			

Das Dichloraceton hat sich demnach, wie zu erwarten stand, nach der Gleichung

$$\mathrm{C_3H_4Cl_2O + PCl_5 = C_3H_4Cl_4 + PCl_3O}$$

zersetzt.

Die Verbindung $\mathrm{C_3H_4Cl_4}$, welche wir *Dichloracetonchlorid* nennen wollen, bildet ein farbloses Oel von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch, siedet bei 153°

constant und ohne Zersetzung und besitzt bei 13° das spec. Gewicht 1,47. Es raucht nicht an der Luft und brennt mit stark rufsender Flamme.

Das Dichloracetonchlorid ist wesentlich verschieden von dem isomeren Dichlorpropylenchlorür, welches nach Cahours*) bei 195 bis 200°, also fast um 50° höher siedet**).

Es ist das einzige Zersetzungsproduct des Dichloracetons bei der Einwirkung von Phosphorchlorid. Bei der Destillation des Rohproductes der Einwirkung wurde nur eine sehr geringe Menge einer höher siedenden Flüssigkeit erhalten. Nachdem diese bei mehreren Darstellungen gesammelt war, gelang es durch wiederholte fractionirte Destillation daraus eine bei 194° siedende farblose Flüssigkeit abzuscheiden, welche nach der Formel $C_3H_3Cl_5$ zusammengesetzt war.

1) 0,2072 Grm. Substanz gaben 0,1279 Kohlensäure = 0,03488 C und 0,0272 Wasser = 0,003 H.

2) 0,2341 Grm. Substanz gaben 0,1458 Kohlensäure = 0,0397 C und 0,034 Wasser = 0,0034 H.

3) 0,1984 Grm. Substanz gaben 0,6596 Chlorsilber = 0,1632 Cl.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_3	36	16,63	16,83	16,98	—
H_3	3	1,39	1,45	1,61	—
Cl_5	177,5	81,98	—	—	82,24
	216,5	100,00.			

*) Compt. rend. XXXI, 291.

**) Der von Reboul aus Trichlorhydrin dargestellte zweifach-salzsaure Glycidäther $C_3H_4Cl_2$ liefert nach den im hiesigen Laboratorium von Herrn Pfeffer angestellten Versuchen durch directe Vereinigung mit zwei Atomen Chlor ebenfalls eine Verbindung von dieser Zusammensetzung, aber auch diese ist verschieden, sowohl von Dichloracetonchlorid, wie von Cahours' Dichlorpropylenchlorür. Sie siedet constant bei 164°. Auch in ihrem sonstigen Verhalten weicht sie sehr wesentlich vom Dichloracetonchlorid ab, wie durch ausführlichere Mittheilungen darüber in kurzer Zeit gezeigt werden solt.

Diese Verbindung ist demnach *Trichloracetonchlorid* und sie verdankt ihren Ursprung offenbar einer geringen Verunreinigung des Dichloracetons mit Trichloraceton, welches sich, wie der Eine von uns *) bereits früher gefunden hat, bei langer Einwirkung des Chlors auf Aceton in geringer Menge bildet.

3. *Einwirkung von Alkalien auf Di- und Trichloracetonchlorid.*

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Dichloracetonchlorids kleine Stücke festes Kalihydrat, so findet eine sehr lebhafte Einwirkung statt. Der Alkohol geräth ins Sieden und es scheidet sich viel Chlorkalium ab. Um die Reaction zu beenden, wurde die Flüssigkeit schliefslich noch kurze Zeit am aufwärts gerichteten Kühler im Sieden gehalten. Auf Zusatz von Wasser schied sich jetzt eine etwas gefärbte Flüssigkeit ab, welche nach dem Entwässern vollständig zwischen 115 und 130° überging, und, nachdem sie durch wiederholte Destillation von etwas unzersetztem Dichloracetonchlorid getrennt war, constant bei 115 bis 116° siedete.

Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C_3H_3Cl_3$.

1) 0,2228 Grm. Substanz gaben 0,2015 Kohlensäure = 0,05495 C und 0,0471 Wasser = 0,0052 H.

2) 0,1343 Grm. Substanz gaben 0,399 Chlorsilber = 0,0987 Cl.

3) 0,2265 Grm. Substanz gaben 0,6719 Chlorsilber = 0,1662 Cl.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
C_3	36	24,74	24,66	—	—
H_3	3	2,06	2,34	—	—
Cl_3	106,5	73,20	—	73,38	73,49
	145,5	100,00.			

*) Diese Annalen CX, 43.

Das Dichloracetonchlorid zersetzt sich beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung also genau so, wie die isomere Propylenverbindung. Da die aus dem Methylchloracetol erhaltene Verbindung C_3H_5Cl nach Friedel's Untersuchungen identisch mit dem Monochlorpropylen ist, so liegt die Vermuthung nahe, dafs diese Verbindung ebenfalls identisch mit dem Trichlorpropylen ist. In der oben citirten Arbeit über die Chlorverbindungen des Propylens erwähnt zwar Cahours auch des Trichlorpropylens, aber er giebt weder Analysen noch Eigenschaften dieser Verbindung an, so dafs es nicht ersichtlich ist, ob Cahours diese Verbindung wirklich dargestellt, oder ihre Existenz nur aus der Analogie des Propylens mit dem Aethylen geschlossen hat. Aus diesem Grunde war uns ein Vergleich mit dem Trichlorpropylen nicht möglich, und wir wollen defshalb einstweilen die von uns dargestellte Verbindung *Isotrichlorpropylen* nennen.

Das Isotrichlorpropylen ist eine angenehm aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche sehr süfs aber zugleich brennend schmeckt, bei 115° siedet und bei 14° das spec. Gewicht 1,387 hat.

Alkoholisches Ammoniak wirkt genau so wie alkoholisches Kali auf das Dichloracetonchlorid ein. Selbst bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140° ging die Zersetzung nicht weiter, denn das zuerst gebildete Isotrichlorpropylen wird, wie uns ein directer Versuch zeigte, durch alkoholisches Ammoniak nicht verändert.

Das eben beschriebene, als Nebenproduct erhaltene Trichloracetonchlorid wird durch alkoholisches Kali in derselben Weise zersetzt, wie das Dichloracetonchlorid. Es entsteht eine bei 165° constant siedende, dem Isotrichlorpropylen sehr ähnliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung des vierfach-gechlorten Propylens.

1) 0,2398 Grm. Substanz gaben 0,169 Kohlensäure = 0,046 Ɵ und 0,0273 Wasser = 0,003 H.

2) 0,1778 Grm. Substanz gaben 0,5694 Chlorsilber = 0,1405 Cl.

	Berechnet		Gefunden
$Ɵ_3$	36	20,00	19,21
H_2	2	1,11	1,26
Cl_4	142	78,89	79,22
	180	100,00.	

4. *Einwirkung von metallischem Natrium auf Dichloracetonchlorid.*

Das Dichloracetonchlorid kann als das Chlorid eines vieratomigen Kohlenwasserstoffs $Ɵ_3H_4$ betrachtet werden und möglicher Weise das wirkliche Tetrachlorid des von Sawitsch entdeckten Allylens sein. Diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit, seitdem von Caventou *) und neuerdings auch von Reboul **) und Berthelot ***) gefunden worden ist, dafs die Bromüre der Kohlenwasserstoffe aus der Acetylenreihe von den gleich zusammengesetzten Derivaten der Aethylenreihe verschieden sind. Wir versuchten defshalb, aus dem Dichloracetonchlorid mittelst metallischen Natriums das Radical in Freiheit zu setzen, um es mit dem Allylen vergleichen zu können.

Metallisches Natrium wirkte im ersten Augenblick nur sehr schwach auf das Dichloracetonchlorid ein, aber in ganz kurzer Zeit begann eine äufserst stürmische, auf keine Weise mehr zu hemmende Reaction, in deren Folge das Gefäfs unter Feuererscheinung zerschmettert wurde. Um die Einwirkung zu mäfsigen, verdünnten wir die Chlorverbindung

*) Diese Annalen CXXVII, 349.

**) Compt. rend. LVIII, 974 (diese Annalen CXXXII, 117).

***) Daselbst LVIII, 977 (diese Annalen CXXXII, 122; *d. R.*).

mit den über 100° siedenden Kohlenwasserstoffen des käuflichen Benzols, welche vorher durch wiederholte Destillation über Natrium gereinigt und völlig entwässert waren; aber erst als wir auf ein Volumen Dichloracetonchlorid vier Vol. Kohlenwasserstoff anwandten, gelang es uns, die Reaction in unsere Gewalt zu bekommen. Auf ein solches Gemisch wirkt das Natrium in der Kälte nur äufserst langsam ein; erst bei gelindem Erwärmen findet Gasentwickelung statt, die man durch abwechselndes Erwärmen oder Eintauchen des Gefäfses in Wasser leicht beliebig beschleunigen oder verlangsamen kann. Das Gas wurde, um etwas mitgerissene Flüssigkeit zu condensiren, zuerst durch ein gut abgekühltes leeres Gefäfs und dann in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet. Nachdem die atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt war, bedeckte sich jede in die Kupferlösung eintretende Gasblase sofort mit einem gelben Häutchen und wurde vollständig absorbirt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er war luftbeständig, zeisiggelb und besafs alle Eigenschaften der von Sawitsch beschriebenen Allylenkupferverbindung, verpuffte bei gelindem Erwärmen wie Schiefspulver, entzündete sich auf Brom geworfen und brannte mit rother Flamme, und entwickelte mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, mit verdünnter beim Erwärmen ein eigenthümlich riechendes Gas.

Dafs dieses Gas reines Allylen ist, haben wir durch die Darstellung und Analyse der Bromverbindungen, welche Sawitsch nicht in reinem Zustande erhalten konnte, bestätigt gefunden. Da das mit Natrium entwickelte Gas vollständig von der Kupferlösung absorbirt wurde, hielten wir eine Reinigung desselben durch vorherige Darstellung der Kupferverbindung für überflüssig und verbanden das Entwicklungsgefäfs zur Condensation der mitgerissenen Benzoldämpfe mit

einem aufwärts gerichteten Kühler, an dessen anderem Ende ein mit Brom gefüllter Kugelapparat befestigt war. Das Gas wurde vom Brom vollständig und unter so grofser Erwärmung absorbirt, dafs Abkühlung von aufsen nöthig war. Als das Brom fast vollständig gesättigt war, wurde es mit Wasser und etwas Natronlauge geschüttelt, das sich abscheidende schwere farblose Oel mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Drei Viertel der Masse gingen zwischen 130 und 145° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 230°, bei welcher Temperatur Dämpfe von Brom und Bromwasserstoff auftraten. Aus dem zwischen 130 und 145° aufgefangenen Theil wurde nach zwei- bis dreimaliger Destillation eine bei 130 bis 131° constant siedende Flüssigkeit abgeschieden, welche der Analyse zufolge reines Allylendibromür war.

1) 0,2042 Grm. Substanz gaben 0,3543 Bromsilber = 0,1635 Br.

2) 0,2758 Grm. Substanz gaben 0,18035 Kohlensäure = 0,04918 Ꞓ und 0,0568 Wasser = 0,00631 H.

3) 0,22675 Grm. Substanz gaben 0,144 Kohlensäure = 0,0393 Ꞓ und 0,0501 Wasser = 0,00556 H.

	Berechnet		Gefunden		
			1)	2)	3)
$Ꞓ_3$	36	18	—	17,84	17,34
H_4	4	2	—	2,28	2,45
Br_2	160	80	80,08	—	—
	200	100.			

Das Allylendibromür ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von aromatischem, etwas an Trichlorhydrin erinnerndem Geruch und süfsem Geschmack. Der Siedepunkt desselben liegt zwischen 130 und 131° und das spec. Gewicht wurde bei 15° = 2,00 gefunden.

Es ist verschieden von dem gleich zusammengesetzten zweifach-bromwasserstoffsauren Glycidäther, dessen Siedepunkt nach Reboul *) bei 153° liegt, und ebenfalls ver-

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 232.

durch zu erkennen giebt, dafs die Verbindung nie bei derselben Temperatur vollständig schmilzt.

6. *Einwirkung von Jodkalium auf Dichloraceton.*

Da Jod auf das Aceton nicht einwirkt, hofften wir beim Behandeln von Dichloraceton mit Jodkalium ein Dijodaceton zu erhalten; aber unsere Versuche, obgleich auf mannigfaltige Weise verändert, ergaben nicht das gewünschte Resultat. Eine alkoholische Lösung von Jodkalium zersetzt das Dichloraceton vollständig schon in der Kälte bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen. Es scheidet sich viel Chlorkalium ab, die Lösung färbt sich von freiem Jod und nimmt den characteristischen Geruch des Acroleïns an. Als nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols zu der rückständigen Masse Wasser gesetzt wurde, schied sich ein schweres schwarzes, theerartiges Oel ab, dessen Reinigung unmöglich war, da es weder für sich, noch mit den Wasserdämpfen flüchtig war. Bemerkenswerth ist das Verhalten dieses Körpers gegen alkalische Flüssigkeiten. Uebergiefst man ihn mit Wasser und fügt nur wenig Ammoniak hinzu, so verwandelt er sich sofort in gelbe Krystalle, welche sich durch ihren Schmelzpunkt und ihr übriges Verhalten als Jodoform zu erkennen gaben, und zugleich tritt der eigenthümliche Geruch des Acetamids auf. Durch verdünnte Lösungen der festen Alkalien und selbst von kohlensaurem Natron wird das schwarze Oel ebenfalls sofort unter Bildung von Jodoform und, wahrscheinlich, Essigsäure zerlegt.

Göttingen, Ende Juli 1864.

Nachschrift. — Als diese Arbeit bereits in der vorliegenden Form druckfertig war, erhielten wir das Juliheft des Bullet. de la soc. chim., in welchem Oppenheim eine Arbeit über die Bromverbindungen des Allylens veröffentlicht.

Das Dibromür des von Oppenheim aus Brompropylen dargestellten Allylens geht zwischen 126 und 138° über, siedet ungefähr bei 132° und hat das spec. Gewicht 2,05 bei 0°. Unsere Verbindung siedet constant bei 130 bis 131° und besitzt das spec. Gewicht 2,00 bei 15°. Dieselbe Uebereinstimmung ergiebt sich bei einem Vergleich der Eigenschaften des Tetrabromürs. Es folgt daraus unzweifelhaft, dafs das aus dem Aceton dargestellte Allylen mit dem aus Monobrompropylen erhaltenen vollständig identisch ist.

Laboratorium in Göttingen, den 6. August 1864.

Extractum carnis;

von *J. v. Liebig.*

Seit meinen Untersuchungen über das Fleisch im Jahr 1847 (s. diese Annalen LXII) habe ich mich fortwährend bemüht, in Ländern, wo das Rindfleisch einen niedrigeren Preis hat als bei uns, die Fabrikation von Fleischextract nach der von mir beschriebenen Methode zu veranlassen.

Seit der Einführung dieses Fleischextracts (welches nicht mit dem sog. Consommé oder den Bouillontafeln verwechselt werden darf) in die bayerische Pharmacopöe hat sich in der That dessen grofse Wirksamkeit in Fällen von gestörter Ernährung, Verdauung und körperlicher Schwäche bewährt, und es genügt vielleicht, um einen Begriff von dem ausgedehnten Gebrauche des Fleischextracts als Arzneimittel zu geben, wenn ich hier anführe, dafs in der hiesigen Hofapotheke jährlich nahe an 5000 Pfund Rindfleisch für diesen Zweck verwendet werden. Bemerkenswerth dürfte es sein, dafs ein grofser Theil des Fleischextracts in den bayerischen Apotheken im Handverkauf, d. h. ohne ärztliche Vorschrift

verbraucht wird, ein unzweideutiges Zeichen, dafs es zu einem Hausmittel geworden ist, zu welchem die Personen, welche die wohlthätigen Wirkungen des Fleischextracts in der Form von Arznei erfahren haben, bei ähnlichen Gesundheitsstörungen von selbst zurückkehren; es sind diefs oft ganz arme Leute, welche am wenigsten geneigt sind, Geld für Arzneien auszugeben, und die der hohe Preis desselben (1 fl. 12 kr. für die Unze) nicht zurückschreckt.

In den Hospitälern und Krankenhäusern, in welchen bekanntlich nur allzu oft die darin bereitete gute Fleischbrühe von den Krankenwärtern und Assistenten in Beschlag genommen wird, wird der ordinirende Arzt durch den Fleischextract in den Stand gesetzt, seinen Patienten eine ganz fettfreie Fleischbrühe von jeder ihm beliebigen Stärke zu geben.

Parmentier und Proust haben vor vielen Jahren schon den Fleischextract zur Anwendung in der französischen Armee angelegentlichst empfohlen. „Im Gefolge eines Truppencorps“, sagt Parmentier, „bietet der Fleischextract dem schwer verwundeten Soldaten ein Stärkungsmittel, welches mit etwas Wein seine durch grofsen Blutverlust geschwächten Kräfte augenblicklich hebt und ihn in den Stand setzt, den Transport ins nächste Feldspital zu ertragen.“

„Es giebt keine glücklichere Anwendung, die sich erdenken liefse“, sagt Proust. „Welche kräftigende Arznei, welche mächtiger wirkende Panacée als eine Dosis des echten Fleischextracts aufgelöst in einem Glase edlen Weins! Die ausgesuchten Leckerbissen der Gastronomie sind alle für die verwöhnten Kinder des Reichthums! Sollten wir denn nichts in unseren Feldlazarethen haben für den Unglücklichen, den sein Geschick verurtheilt, für uns die Schrecken eines langen Todeskampfes im Schnee und im Koth der Sümpfe zu erdulden?“

Ein Pfund Fleischextract genügt, um für 128 Mann Soldaten im Felde, mit Brodschnitten, Kartoffeln und etwas Salz gekocht, eine Fleischsuppe herzustellen, wie sie von gleicher Stärke in den besten Hotels nicht erhalten wird. Kaffee und Thee, obwohl an sich werthvoll, sind doch zuletzt nur als unvollkommene Ersatzmittel des Fleischextractes anzusehen. In Festungen und in der Marine, wo die Mannschaft auf gesalzenes und geräuchertes Fleisch angewiesen ist, ist der Fleischextract das einzige Mittel, um die wichtigen Bestandtheile, welche dem Fleisch beim Einsalzen entzogen werden, zu ersetzen, und diesem das vollständige Ernährungsvermögen des frischen Fleisches wieder zu geben; ebenso würde die Anwendung des Fleischextractes für Reisende und ganz besonders für Haushaltungen auf dem Lande sowohl wie in Städten, im Besonderen in Deutschland, wo man die Suppen nicht entbehren mag, von höchster Bedeutung sein; man würde in Deutschland das Fleisch sehr viel häufiger und zweckmäfsiger gebraten essen und die Suppe aus Fleischextract bereiten, wenn sich allem diesem nicht der hohe Preis desselben als eine, bei uns kaum zu überwindende Schwierigkeit entgegenstellte.

Die Einführung des Fleischextracts zur Hälfte oder zu einem Drittel des gegenwärtigen Preises in Europa aus Ländern, wo das Fleisch kaum einen Werth hat, würde für die europäischen Bevölkerungen als ein wahrer Segen anzusehen sein. Ich hatte in Podolien, Buenos-Ayres und Australien die Aufmerksamkeit sehr eindringlich auf die Fabrikation von Fleischextract gelenkt und war stets bereit, Personen, die sich geneigt dazu zeigten, mit der Methode der Darstellung bekannt zu machen und mit meinem Rathe zu unterstützen; meine Bemühungen sind 15 Jahre ohne Erfolg geblieben, bis endlich vor 2 Jahren sich eine sicherere Aussicht darbot, meine Wünsche zu verwirklichen. Im Frühling 1862 empfing ich

den Besuch eines Herrn Giebert aus Hamburg, eines Ingenieurs, welcher mit Strafsen- und anderen Bauten beschäftigt viele Jahre in Südamerika und unter andern auch in Uruguay zugebracht hatte, wo Hunderttausende von Ochsen und Schaafen lediglich der Häute und des Fettes wegen geschlachtet werden; er erzählte mir, wie peinlich für ihn im Rückblick auf Europa immer die Empfindung beim Wahrnehmen der Vergeudung des Fleisches dieser Thiere gewesen wäre, von dem nur der allerkleinste Theil zum Einsalzen verwendet und das übrige meistens in die Flüsse geworfen wird, und dafs stets der lebhafteste Wunsch in ihm thätig gewesen wäre, dieses Fleisch auf eine nützliche Weise zu verwerthen. Da seien ihm meine chemischen Briefe zu Gesicht gekommen, worin der Fleischextract beschrieben sei; er sei darum nach München gereist und entschlossen, wenn er die Fabrikation desselben erlernen könne, nach Südamerika zurückzukehren, um dort eine Anstalt zu dessen Gewinnung zu gründen. Die Wahrscheinlichkeit, den Stein wieder einmal vergeblich wälzen zu müssen, hielt mich nicht ab, mich mit Herrn Giebert angelegentlich zu beschäftigen und ihn mit Allem bekannt zu machen, worauf es bei der Fleischextractbereitung ankomme; er war in Beziehung auf die praktische Erlernung des Verfahrens an den besten Ort gekommen, da sich wohl kaum anderwärts eine bessere Gelegenheit dazu, als wie in der hiesigen Hofapotheke darbot, wo wöchentlich Fleischextract bereitet wird; ich empfahl Herrn Giebert dem Vorstand desselben, meinem Freunde Herrn Professor Dr. Pettenkofer, welcher bereitwilligst Herrn Giebert den Zutritt zu dem Laboratorium der Hofapotheke gestattete und ihn mit allem Detail des Verfahrens auf das Eingehendste bekannt machte. Es war Herrn Giebert Ernst mit seinem Vorhaben; er kehrte im Sommer 1863 nach Uruguay zurück, aber es dauerte beinahe ein Jahr, ehe er,

mit den in Berlin angefertigten Apparaten, bei den vielen Schwierigkeiten, die sich dort der Aufstellung derselben, überhaupt der Einrichtung und Einführung einer neuen Sache entgegenstellten, so weit war, um die Fabrikation beginnen zu können. Ich habe kaum jemals eine gröfsere Freude empfunden, als die, welche mir ein Brief von ihm vor einem Monat gewährte, worin er mir die Anzeige machte, dafs das erste Product seiner Fabrikation von Fleischextract nach Europa von ihm abgesendet worden sei.

Herr Giebert hatte mir den Wunsch ausgedrückt, seinen Fleischextract mit meinem Namen bezeichnen zu dürfen, da er ja nach meiner Methode bereitet sei; ich gestand ihm diefs zu, bemerkte aber dabei, dafs wenn sein Product die kleinste Spur Fett (wodurch es eine ranzige Beschaffenheit annimmt) oder vorwaltende Leimsubstanz wie die üblichen Suppentafeln oder das Consommé (wodurch es zum Schimmeln geneigt wird und die dem echten Extract zukommende Unveränderlichkeit in hohen Temperaturen und in feuchter Luft verliert) *) enthielte, dafs ich dann der Erste sein würde, die Untauglichkeit desselben öffentlich zu signalisiren. Dagegen versprachen wir ihm, Herr Professor Dr. Pettenkofer und ich, wenn er seine ganze Ausbeute an Fleischextract (er rechnet monatlich auf 5-6000 Pfd.) nach München schicken wolle, so erböten wir uns, ohne irgend eine Vergütung jede seiner Sendungen einer Analyse zu unterwerfen und im Fall

*) Ueber die Unveränderlichkeit des Fleischextracts in den ungünstigsten Verhältnissen in feuchten kahlen Kellerräumen und in feuchter warmer Luft liegen eine Menge Thatsachen vor; wenn das Product rein ist, so ist es durchaus nicht zum Schimmeln geneigt, und ich habe Proben vor mir aus der Hofapotheke und von Herrn Hauptmann Friedel (von der Sanitätscompagnie), welche 8 und 15 Jahr alt mit einem losen Kork und Papier verschlossen aufbewahrt wurden, an denen sich kein Zeichen einer nachtheiligen Veränderung wahrnehmen läfst.

sie den Anforderungen der Wissenschaft entspreche die Echtheit zu bezeugen, *unter der Bedingung, dafs er das Pfund Fleischextract zu einem Drittel des gegenwärtigen Preises in Europa und nicht höher in den Handel bringen werde.* Zur Unterstützung einer Geldspeculation würden wir unsere Namen nicht herleihen. Dieser Vorschlag sollte sich natürlich nur auf die erste Zeit der Einführung des Fleischextracts in Europa beziehen, da man annehmen kann, dafs wenn das Publikum einmal mit den Kennzeichen des echten Fleischextracts bekannt ist, dafs es um sein eignes Urtheil zu bilden der Versicherung des Chemikers nicht mehr bedarf.

Die erste Probe Extract, von etwa 80 Pfd. Extract von Ochsenfleisch und von 30 Pfd. von Schaaffleisch, ist vor einigen Tagen in München angekommen, und wir haben die grofse Befriedigung, sagen zu können, dafs sie in ihrer Qualität, wie von dem Fleische halbwilder Ochsen und Schaafe zu erwarten war, vortrefflich ausgefallen ist. Wir hoffen, dafs die andere Bedingung, an die wir unsere Empfehlung knüpfen wollen, nämlich der Preis (ein Drittel des gegenwärtigen Preises in Europa) ebenfalls unseren Erwartungen entsprechen wird.

Ueber physikalische und chemisch-physikalische Isomerie;

von *L. Carius.*

In einer kürzlich in diesen Annalen *) veröffentlichten Notiz hat Herr Schorlemmer eine Erwiederung gegeben

*) Diese Annalen CXXXII, 238.

auf einige Bemerkungen *), durch welche ich im Wesentlichen daran erinnerte, dafs ich fast ein Jahr früher als Herr Schorlemmer die Thatsache des gleichen chemischen Verhaltens der isomeren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} auffand.

Der zweite Theil von Herrn Schorlemmer's Erwiederung veranlafst mich zu folgender Erklärung, da er mir darin Ansichten beilegt, die ich nie gehabt habe und die den meinigen direct entgegen stehen.

Ich habe eine Klasse von Isomerieen, die bis dahin der *Isomerie im engern Sinne* beigezählt wurden, durch die Bezeichnung *physikalische Isomerie* **) unterschieden. Sie sind von der Metamerie dadurch verschieden, dafs sie bei Reactionen dieselben Atomgruppen austauschen, also auch nicht verschiedene Gruppirung der At. im Mol. haben können, dabei entweder identische oder nur physikalisch verschiedene Körper liefern und Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften besitzen. — In demselben Sinne hat später auch Wurtz***) dieselbe Bezeichnung gebraucht, und eine andere Bedeutung kann man derselben auch wohl kaum beilegen.

Eine andere Klasse von Isomerieen sind von den physikalischen Isomerieen verschieden. Die dahin gehörigen Körper, wie Aldehyd und Aethylenoxyd, sind chemisch verschieden, unterscheiden sich aber von metameren dadurch, dafs sie gleich zusammengesetzte Atomgruppen austauschen und verschiedene physikalische Eigenschaften besitzen. Ich habe,

---

*) Diese Annalen CXXXI, 172. — Die Mittheilung von mir über diesen Gegenstand befindet sich in einer mit *besonderem Datum* versehenen „*Nachschrift*" zu meiner Abhandlung über Additionen u. s. w., diese Annalen CXXVI, 214, und schliefst sich an die vorhergehende theoretische Betrachtung über Entstehung homologer Körper u. s. w. an, da sie für dieselben Thatsachen beibringt.

**) Diese Annalen CXXVI, 214.

***) Diese Annalen CXXVIII, 229.

eben weil die hierher gehörigen Körper *chemisch verschieden sind*, dieselben als *chemisch-physikalisch isomere* bezeichnet, und Herr Schorlemmer hätte sich aus meinen Mittheilungen *) leicht überzeugen können, dafs ich nicht, wie er meint, Aldehyd und Aethylenoxyd für nur *physikalisch* isomer halte, und dafs ich die Ueberführbarkeit isomerer Körper in einander nicht als absolutes Merkmal der physikalischen Isomerie bezeichne. Harnstoff und cyansaures Ammonium sind bekanntlich metamer.

Ich habe angenommen, physikalisch isomere Körper besäfsen verschiedene physikalische Zustände, z. B. verschiedene räumliche Entfernung der *Molecule*, während bei chemisch-physikalisch isomeren ähnliche Beziehungen der *Atome* im Mol., bei beiden aber gleiche Gruppirung der At. im Mol. vorhanden sei; ein Erklärungsversuch, der sich unmittelbar den bekannten Thatsachen anschliefst.

Vorläufige Mittheilungen;

von *Ed. Linnemann.*

I. *Verhalten des Acroleïns gegen Salzsäure und Zink.*

Das Acroleïn wird durch den aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff in ein Gemenge von Allylalkohol und Propylalkohol übergeführt. Gleichzeitig entsteht noch ein dritter Körper, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt ist :

$$\underset{\text{Acroleïn}}{2\,C_3H_4O} + H_2 = C_6H_{10}O_2.$$

*) Diese Annalen CXXX, 237 und CXXXI, 172.

Die von Zinin zuerst beschriebene Quecksilberverbindung des Jodallyls wird leicht von Jodwasserstoff und Jod zerlegt. Diese Umsetzungen finden im Sinne der folgenden Gleichungen statt :

1) $C_3H_5JdHg_2 + JdH = C_3H_6 + 2\,HgJd.$

2) $C_3H_5JdHg_2 + JdJd = C_3H_5Jd + 2\,HgJd.$

Auf der ersten Gleichung beruht die von Berthelot angegebene Darstellungsmethode des Propylens, aus Jodallyl, Quecksilber und Salzsäure. Die zweite Gleichung ermöglicht die Trennung des Allylalkohols vom Propylalkohol und die Darstellung propylfreier Allylverbindungen.

II. *Verhalten des Broms gegen Propylalkohol.*

Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom lebhaft auf den aus Aceton dargestellten Propylalkohol ein. Man erhält ein Gemenge von Brompropyl, Bromoform und anderen bromhaltigen Substanzen, unter welchen bis jetzt Bromsubstitutionsproducte des Acetons aufgefunden sind.

Bromhydrin findet sich unter den Producten der Reaction nicht vor.

Das Brompropyl ist eine leicht bewegliche, farblose, flüchtige Flüssigkeit, die den Geruch des Chloroforms besitzt. Im trockenen Zustande siedet es bei 60 bis 62° und zeigt bei 21° ein spec. Gewicht von 1,33.

Das Brompropyl liefert mit Brom leicht ein zweifach-gebromtes Substitutionsproduct, wenn man beide Substanzen im Molecularverhältnifs von eins zu zwei mehrere Stunden auf 160 bis 180° erwärmt.

Das zweifach-gebromte Brompropyl : $C_3H_5Br_2Br$, ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung zwischen 190 und 230° siedet. Von Silberoxyd und Wasser wird es bei 100° leicht zerlegt. Es entsteht Bromsilber, es scheidet sich metallisches Silber aus und die wässerige Lö-

sung enthält das Silbersalz einer flüchtigen Säure. Nach dem Ausfällen des Silbers und dem Verdampfen der wässerigen Lösung bleibt ein schwach braun gefärbter, schwach sauer reagirender Syrup zurück.

Dieser Syrup entwickelt bei der Destillation mit saurem schwefelsaurem Kali Acroleïn und liefert bei der Behandlung mit Jodphosphor Jodallyl.

Es darf also mit Sicherheit auf die Anwesenheit des Glycerins geschlossen werden.

Das Ausführlichere wird bei einer späteren Gelegenheit nachfolgen.

Lemberg, den 27. September 1864.

Ueber die Zersetzung der Harnsäure durch Brom und die Einwirkung der Hitze auf das Alloxan;

von *L. Hardy* *).

Die Harnsäure giebt bei Behandlung mit Brom kein Substitutionsproduct, selbst wenn man die Einwirkung unter erhöhtem Druck vor sich gehen läfst. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180° wird die Harnsäure theilweise zerstört und eine beträchtliche Menge Bromwasserstoffsäure entwickelt.

Ist Wasser zugegen, so verschwinden die auf einander einwirkenden Körper ohne Rückstand und ohne Gasentwickelung. Man braucht nur einen Ueberschufs von Brom zu

*) Compt. rend. LVIII, 911.

einem Gemische von Harnsäure und Wasser zu setzen, um in wenigen Augenblicken eine klare, durch das überschüssige Brom gelb gefärbte Auflösung zu erhalten. Die Temperatur des Gemisches erhöht sich; wenn sie in angemessenen Grenzen gehalten wird, wird das Wasser zersetzt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Brom zu Bromwasserstoffsäure und der Sauerstoff läfst die Harnsäure sehr einfachen Oxydationserscheinungen unterliegen, bei welchen sie nur zu Alloxan und Harnstoff gespalten wird:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C_{10}H_4N_4O_6} + 2\,Br + 2\,H_2O_2 = \underset{\text{Alloxan}}{C_8H_2N_2O_8} + \underset{\text{Harnstoff}}{C_2H_4N_2O_2} + 2\,HBr.$$

Complicirtere Oxydationserscheinungen zeigen sich, wenn die Temperatur während der Reaction steigt. Man erhält ein Gemische von Alloxan, Harnstoff, Parabansäure, Oxalsäure und bromwasserstoffsaurem Ammoniak.

Chlor und Jod ergeben ganz ähnliche Resultate, wie das Brom.

Das Alloxan verliert beim Erhitzen in einem Strome trockener Luft auf 150° 2 Aeq. Wasser und wird zu wasserfreiem Alloxan $C_8H_2N_2O_8$. Erhitzt man das Alloxan bis auf 260°, bei welcher Temperatur es zum beginnenden Schmelzen erweicht, so verliert es auch nur 2 Aeq. Wasser und behält die Zusammensetzung des wasserfreien Alloxans, aber mit der besonderen Eigenschaft, gefärbte Lösungen zu geben. Bei der Behandlung mit Basen bindet das modificirte Alloxan 2 Aeq. Wasser und bildet es eine Säure, welche die Zusammensetzung der Alloxansäure hat, sich aber von dieser durch die Eigenschaft, gefärbte Salze zu geben, unterscheidet. Um an die Isomerie dieser Säure mit der Alloxansäure zu erinnern, bezeichne ich die erstere als *Isoalloxansäure*. Diese Säure konnte im freien Zustande nicht erhalten werden. Die folgenden Salze sind analysirt worden :

Modificirtes Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$	roth
Isoalloxansäure	$C_8H_4N_2O_{10}$	?
Isoalloxans. Ammoniak	$C_8H_2(NH_4)_2N_2O_{10}$	rother Niederschlag
Isoalloxans. Silberoxyd	$C_8H_3AgN_2O_{10}$	rother Niederschlag.
Isoalloxans. Silberoxyd-Ammoniak	$C_8H_2(NH_4)AgN_2O_{10}$	blauer Niederschlag.

Die isoalloxansauren Salze von Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk, Blei, Quecksilber sind gleichfalls gefärbte Niederschläge.

Ich will noch hinzufügen, dafs die Untersuchung dieser verschiedenen Verbindungen die richtige Erklärung der die Harnsäure auszeichnenden Reaction ergiebt. Bekanntlich erhält man bei dem Eindampfen dieser Säure mit Salpetersäure zur Trockne eine rothe Färbung, die durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak noch zunimmt und die für Harnsäure characteristische Farbenreaction abgiebt. Man hat die letztere immer als auf der Bildung von Murexid heruhend betrachtet. Das Vorhergehende zeigt, dafs diese Reaction zunächst und hauptsächlich auf der Bildung von rothem modificirtem wasserfreiem Alloxan beruht, und dann, nach dem Zusatz von Ammoniak, auf der Bildung von isoalloxansaurem Ammoniak.

Berichtigung.

Bd. CXXXII, S. 197, Z. 1 v. o. *lies* Chlorkyanäthin *statt* Chlorcyanäthyl.

Ausgegeben am 16. December 1864.

Annalen der Chemie u. Pha

Fig. 1.

Fig. 3.

CIE.

einige

zu Carlsruhe.

ril wurde
n wasser-
eil durch
Salze mit
l erhalten

ien Phos-
ser immer
t wasser-
hreremale
molzenem
igte Prä-
let. Das
den, da,
er gebil-

. Pharm.
Theilen

Modificirtes
Isoalloxansä
Isoalloxans.

Isoalloxans.

Isoalloxans.

Die i
Strontian,
Niederschl
Ich w
verschiede
Harnsäure
hält man l
zur Trock
Tropfen A
characteris
tere imme
trachtet.
nächst un
ficirtem w
Zusatz vo
Ammoniak

Bd. CXXXI
äthyl

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile;

von Dr. *C. Engler*,

Assistenten am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Einwirkung von Brom auf Acetonitril.

Das zu diesen Versuchen verwendete Acetonitril wurde nach der Methode von Dumas durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Acetamid dargestellt, weil durch trockene Destillation der methylschwefelsauren Salze mit Cyankalium nur sehr schwer ganz reines Acetonitril erhalten werden kann.

Da das Product der Destillation der wasserfreien Phosphorsäure mit Acetamid neben Essigsäure und Wasser immer noch etwas Acetamid enthielt, wurde dasselbe mit wasserfreier Phosphorsäure nochmals überdestillirt und mehreremale über gebrannter Magnesia und zuletzt über geschmolzenem Chlorcalcium rectificirt. Das auf diese Weise gereinigte Präparat wurde zur Einwirkung des Broms verwendet. Das Brom mufs möglichst wasserfrei angewendet werden, da, wenn man hierfür nicht Sorge trägt, Zersetzung der gebildeten Verbindung eintritt.

Wird, wie ich in den Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX, 124 angegeben habe, 1 Theil Acetonitril mit 3 Theilen

Brom erwärmt, so mufs diefs längere Zeit sehr vorsichtig geschehen, indem, wenn man das Wasser im Wasserbade sehr stark kochen läfst, immer Ausscheidung von Kohle, Freiwerden von Bromwasserstoffsäure und in Folge hiervon oft Zerspringen der Röhren eintritt. Glatter und viel schneller geht die Reaction vor sich bei Anwendung gleicher Gewichtstheile Brom und Acetonitril. Erwärmt man diese Mischung während einiger Stunden im Wasserbade, so ist die Reaction beendet, was man an dem vollkommenen Verschwinden der Bromdämpfe im oberen Theile der Röhre erkennen kann. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so nimmt man die Röhre gleich aus dem Wasserbade, indem bei weiterem Erwärmen Zersetzung unter Kohleabscheidung eintritt. Die Flüssigkeit ist schwach gelblich gefärbt und scheidet beim Erkalten nadelförmige Krystalle einer gebromten Verbindung ab, die aber immer durch etwas Bromammonium verunreinigt ist und kein gutes Material zur Analyse abgiebt.

Am wenigsten Zersetzungsproducte fand ich bei Anwendung eines Ueberschusses von Acetonitril. Die Reaction ist, wenn man etwa 6 Theile Acetonitril mit 1 Theil Brom zusammenbringt, schon in einer halben Stunde vollendet, und da man das überschüssige Acetonitril immer wieder für eine neue Einwirkung verwenden kann, so fand ich diesen Weg am Vortheilhaftesten zur Darstellung des Acetonitrilbromürs.

Zur Reindarstellung des Acetonitrilbromürs wurde der ganze Inhalt der Röhre, auch wenn sich keine Krystalle abgeschieden hatten, der Destillation unterworfen. Es gingen mit dem überschüssigen Acetonitril die fast farblosen Krystalle der neuen Verbindung über und überzogen das Sublimationsgefäfs mit einer Kruste. Zum Sublimiren bediente ich mich mit Vortheil eines Kölbchens, auf welchem eine an dem unteren Ende ausgezogene, etwa 1 Fufs lange, $^1/_2$ Zoll weite Glasröhre durch einen Kork senkrecht befestigt war; das obere Ende dieser

Glasröhre stand ebenfalls mittelst eines Korkes mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung. Nachdem die ganze Masse übergegangen war, wurde das Sublimat, das sich beinahe Alles in der auf dem Kölbchen befestigten Glasröhre befand, so rasch als möglich mittelst eines Glasstabes herausgestofsen, über Schwefelsäure gebracht und so zur Analyse verwendet. Da es beim Herausnehmen der Substanz aus dem Sublimirgefäfse kaum zu vermeiden ist, dafs etwas Bromwasserstoffsäure fortgeht, dadurch, dafs die Verbindung Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ist es nothwendig, diese Operation so rasch als möglich auszuführen.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,3260 Grm. gaben 0,1473 Kohlensäure und 0,0498 Wasser, woraus sich 12,28 pC. Ɵ und 1,69 pC. H berechnen.

II. 0,4216 Grm. gaben 0,1863 Kohlensäure, woraus sich 12,08 pC. Ɵ berechnen.

III. 0,2382 Grm. gaben 0,1042 Kohlensäure und 0,0405 Wasser, woraus sich 11,92 pC. Ɵ und 1,89 pC. H berechnen.

IV. Die Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalkes ergab : angewandte Menge = 0,3494 Grm. Titer der Schwefelsäure : 1 CC. = 0,0427 Grm. SO^3. Von dieser Schwefelsäure wurden 1,65 CC. neutralisirt, welche 0,02465 Grm. = 7,05 pC. N entsprechen.

V. 0,3005 Grm. gaben 0,5630 AgBr, woraus sich 79,70 pC. Br berechnen.

Berechnet nach der Formel : $N.Ɵ^2H^3Br^2$			Gefunden		
Ɵ	11,94	Ɵ	12,26	12,08	11,92
H	1,49	H	1,69	—	1,89
N	6,96	N	7,05	—	—
Br	79,60	Br	79,70	—	—

Es kommt dieser Verbindung demnach die Formel $\overset{'''}{N}.Ɵ^2H^3.Br^2$ zu.

Das Acetonitrilbromür löst sich leicht in Alkohol und Aether und in Wasser unter Zersetzung. Aus feuchter Luft zieht es begierig Wasser an unter Abgabe von Dämpfen

von Bromwasserstoffsäure und Abscheidung eines krystallinischen Körpers, über dessen Verhalten weiter unten berichtet werden wird. Es sublimirt nach vorhergegangenem Schmelzen bei 65°; doch mufs diese Sublimation sehr vorsichtig vorgenommen werden, wenn keine Zersetzung eintreten soll. Aus der Mutterlauge der Krystalle in den zugeschmolzenen Glasröhren krystallisirt es oft in schönen, regelmäfsigen Krystallen von säulenförmigem Habitus. Messungen konnten wegen der zu grofsen Zerfliefslichkeit der Verbindung keine vorgenommen werden, doch gehören die Krystalle höchst wahrscheinlich dem rhombischen System an mit vorherrschenden Flächenpaaren und Domenflächen.

Es scheint demnach, dafs Brom auf die Nitrile in anderer Weise wirkt, als Chlor, indem R. Otto *) durch Behandlung von Cyanäthyl mit Chlor unter Freiwerden von bedeutenden Mengen von Salzsäure folgende Verbindungen erhielt :

$N . C^3H^3Cl^2$ (ein festes und ein flüssiges Dichlorcyanäthyl)

und $N^3 . (C^3H^5)^3HCl^5O^3$.

Dafs sich das Brom wirklich zu dem Acetonitril addirt, dafür spricht aufser den Analysen der Umstand, dafs in den Röhren, in welchen das Gemische erhitzt wurde, bei richtig geleiteter Operation beim Oeffnen derselben keine Dämpfe von Bromwasserstoffsäure und nicht der geringste Druck zu bemerken waren.

Wie bereits oben bemerkt wurde, zersetzt sich das Acetonitrilbromür an feuchter Luft unter Abgabe von Dämpfen von Bromwasserstoffsäure und Hinterlassen eines weifsen krystallinischen Körpers. Diese letztere Verbindung entsteht in verhältnifsmäfsig nur geringer Menge, da sich aufser derselben noch Salmiak, essigsaures Ammoniak und

*) Annal. der Chem. und Pharm. CXVI, 195.

etwas Acetamid bildet. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man eine Lösung des Acetonitrilbromürs in wenig Alkohol mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen läfst. Sie scheidet sich auf diese Weise in Form von dünnen, nadelförmigen Krystallen ab und kann von der Mutterlauge abfiltrirt und mit Wasser abgespült werden.

Ein auf diese Weise erhaltenes Präparat wurde zur Analyse verwendet; doch wurden auch einige Analysen mit der Verbindung, die aus Acetonitrilbromür beim Liegen an der Luft entsteht, ausgeführt.

I. 0,1174 Grm. gaben 0,0806 Kohlensäure, woraus sich 18,72 pC. Ɵ berechnen.

II. 0,1698 Grm. gaben 0,1171 Kohlensäure und 0,0327 Wasser, woraus sich 18,81 pC. Ɵ und 2,12 pC. H berechnen.

III. 0,1835 Grm. gaben 0,1245 Kohlensäure und 0,0351 Wasser, woraus sich 18,50 pC. Ɵ und 2,13 pC. H berechnen.

IV. 0,1998 Grm. gaben 0,1400 Kohlensäure und 0,0360 Wasser, woraus sich 19,11 pC. Ɵ und 2,00 pC. H berechnen.

V. Stickstoffbestimmung mit Natronkalk : Angewandte Menge = 0,2711 Grm. Diese neutralisirten 5,2 CC., von welcher 1 CC. = 0,01073 Grm. SO^3 entspricht, und woraus sich 0,0202 Grm. = 7,20 pC. N berechnen.

VI. Volumetrische Stickstoffbestimmung : 0,1788 Grm. gaben 11,3 CC. Stickgas bei 21° und 755 MM. = 10,12 CC. bei 0° und 760 MM. = 0,0127 Grm. = 7,15 pC. N.

VII. 0,1554 Grm. gaben 0,2287 AgBr, woraus sich 62,63 pC. Br berechnen.

VIII. 0,1973 Grm. gaben 0,2923 AgBr, woraus sich 63,03 pC. Br berechnen.

Berechnet nach d. empir. Formel $N^2 . Ɵ^6H^7Br^3Θ^2$			Gefunden			
Ɵ	18,99	Ɵ	18,72	18,81	18,50	19,11
H	1,84	H	—	2,12	2,13	2,00
N	7,39	N	7,20	7,15	—	—
Br	63,32	Br	62,63	63,03	—	—

Es kommt dieser Verbindung demnach die Zusammensetzung $N^2 . Ɵ^6H^7Br^3Θ^2$ zu, woraus ich bis jetzt keine rationelle

Formel zu bilden im Stande war. Ihre Bildung aus Acetonitrilbromür könnte man sich auf folgende Weise erklären :

$$3\,(N\,.\,\Theta^2H^3Br^2) + 2\,H^2\Theta = N^2\,.\,\Theta^6H^7Br^3\Theta^2 + NH^4Br + 2\,HBr,$$

welch' letztere zwei Verbindungen auch in vorwiegender Menge bei der Entstehung der neuen Verbindung auftreten. — Diese neue Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen nach vorhergegangenem Schmelzen, giebt dabei Dämpfe von Bromwasserstoffsäure ab und hinterläfst viel Kohle. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, doch in keinem dieser Lösungsmittel in sehr grofser Menge; aus diesen Lösungen krystallisirt sie in Form langer, dünner Nadeln aus. Die concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, scheidet die Verbindung wiederum krystallinisch ab. Die alkoholische Lösung derselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, während diefs beim Acetonitrilbromür der Fall ist. Weder mit Säuren noch mit Basen geht sie Verbindungen ein.

Einwirkung von Brom auf Propionitril.

Die Darstellung von reinem Propionitril ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Stellt man sich Propionitril aus ätherschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium dar, so entstehen sehr viele Zersetzungsproducte, deren vollständige Entfernung nur sehr schwer gelingt. Ich wandte zur Reinigung des rohen Propionitrils die Methode von Limpricht an und erhielt zwar ein ziemlich reines Präparat, konnte aber nie nach dieser Methode ein Propionitril erhalten, das einen vollkommen constanten Siedepunkt besitzt.

Vollkommen reines Propionitril konnte ich nur aus Propionamid und wasserfreier Phosphorsäure erhalten, wobei ich im Wesentlichen die Methode von Hofmann und Buckton gebrauchte. Da ich jedoch den Alkohol möglichst sicher und einfach von dem Propionitril trennen wollte, ohne einen

Verlust an Ausbeute zu erleiden, verfuhr ich folgendermafsen : 1 Theil Cyankalium wurde mit 2 Theilen Jodäthyl und 3 Theilen Alkohol so lange digerirt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, hierauf überdestillirt und das Destillat mit Kalihydrat gekocht. Das gebildete propionsaure Kali wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, nochmals der Destillation unterworfen, wobei die Propionsäure mit den Wasserdämpfen übergeht. Dieses Destillat wurde mit Aetznatron neutralisirt und das neben dem propionsauren Natron sich nun in Lösung befindende essigsaure Natron durch Eindampfen der Lösung und Krystallisation von ersterem getrennt, wobei das propionsaure Natron in der Mutterlauge blieb. Diese wurde eingedampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt, um alle beigemengten flüchtigen Substanzen vollständig zu entfernen. Aus diesem geschmolzenen propionsauren Natron wurde die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden, nachdem sie überdestillirt ist zuerst mit Chlorcalcium, dann mit syrupartiger Phosphorsäure entwässert und in diese entwässerte Säure unter Erhitzen Ammoniak eingeleitet. Der unter 200° übergehende Theil wurde unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak abdestillirt, worauf der zurückbleibende Theil beim Erkalten zu reinem Propionamid erstarrte.

Dieses Propionamid, mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, giebt nach Behandlung des Destillates mit gebrannter Magnesia ein Präparat, welches nach nochmaliger Rectification bei Zusatz von etwas wasserfreier Phosphorsäure einen constanten Siedepunkt zwischen 97,6 bis 98,1° besitzt.

Versetzt man dieses Propionitril mit Brom, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Einwirkung statt, und es scheidet sich bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Brom und gelindem Erwärmen neben Bromammonium eine an der Luft zerfliefsliche Verbindung ab, während die

davon abgegossene Mutterlauge mit Wasser eine ölartige Flüssigkeit abscheidet. Mit der Untersuchung dieser Körper bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

Einwirkung von Brom auf Benzonitril.

Ausgehend von der Annahme, das auch das Benzonitril, als Nitril einer einatomigen Säure, mit Brom behandelt, 2 Atome Brom aufnehmen werde, und um dann auch hieraus mit Wasser die dem Acetonitril entsprechende Verbindung darzustellen, versuchte ich wiederholt Benzonitrilbromür zu erhalten; doch führten diese Versuche nur in so fern zum Ziele, als es mir gelang, den Bromgehalt einer Verbindung, die ähnlich dem Acetonitrilbromür im oberen Theile der zugeschmolzenen Glasröhre sublimirt war, zu ermitteln.

Von den verschiedenen Verhältnissen, welche zur Einwirkung von Brom auf Benzonitril angewendet wurden, stellte sich 2 Theile Brom auf 3 Theile Benzonitril als das günstigste heraus. Erhitzt man dieses Gemenge während etwa 2 Tagen auf 140 bis 150°, so wird die Mischung in der Röhre fest und im oberen Theile derselben bemerkt man ein schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Sublimat. Dieses Sublimat ist an der Luft, ganz ähnlich dem Acetonitrilbromür, sehr zerfliefslich, unter Abgabe von Dämpfen von Bromwasserstoffsäure.

Die Brombestimmung dieser Verbindung ergab :

0,1230 Grm. gaben 0,1710 AgBr, woraus sich 59,19 pC. Br berechnen.

Die Formel $N . Є^7H^5 . Br^2$ verlangt 60,83 pC. Br.

Der zu geringe Bromgehalt, den ich durch die Analyse erhielt, rührt wohl daher, dafs es bei der so leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers nicht zu verhindern war, dafs beim Einfüllen etwas Bromwasserstoffsäure fortging.

Bringt man die zerflossene Masse, welche beim Stehen der Bromverbindung des Benzonitrils an der Luft entsteht, über Schwefelsäure, so wird sie wieder fest, unter Bildung langer Krystallnadeln, deren Verhalten von dem obiger Bromverbindung sehr verschieden ist, hauptsächlich darin, dafs sie an der Luft keine Dämpfe von Bromwasserstoffsäure abgeben.

Die Analyse dieser beiden Verbindungen konnte, da dieselben in zu geringer Menge auftreten, nicht ausgeführt werden; höchst wahrscheinlich sind es aber die analogen Verbindungen der Körper, die weiter oben beim Acetonitril beschrieben wurden, und ich hoffe, dafs es mir noch gelingen wird, dieselben in gröfserer Menge darzustellen.

Die Mischung des Benzonitrils mit Brom in den zugeschmolzenen Röhren erschien nach dem Erhitzen zwar immer noch rothgelb gefärbt; es hatte sich aber meistens eine gelb gefärbte, krystallinische Masse darin abgeschieden, deren Analyse, nachdem sie mit kaltem Aether von der anhängenden zähen, bei schwachem Erwärmen dagegen dünnflüssigen Masse gereinigt war, ergab :

I. 0,2580 Grm. gaben 0,4312 Kohlensäure und 0,0700 Wasser, woraus sich 45,58 pC. Ɵ und 3,01 pC. H berechnen.

II. 0,1457 Grm. gaben 0,2453 Kohlensäure und 0,0454 Wasser, woraus sich 45,91 pC. Ɵ und 3,07 pC. H berechnen.

III. Angewandte Menge = 0,2465 Grm. Diese neutralisirten 4,75 CC. Normalschwefelsäure, von welcher 1 CC. = 0,01073 Grm. SO^3 enthielt und woraus sich 0,0179 Grm. = 7,24 pC. N berechnen.

IV. 0,2430 Grm. gaben 0,2506 AgBr, woraus sich 43,88 pC. Br berechnen.

Berechnet nach der Formel N . $Ɵ^7H^5$. Br			Gefunden	
Ɵ	45,90	Ɵ	45,58	45,91
H	2,73	H	3,01	3,07
N	7,65	N	7,24	—
Br	43,71	Br	43,88	—

Diese Verbindung kann demnach als Benzonitrilmonobromür N.ϾH^5.Br angesehen werden. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungen sie in Form kleiner nadelförmiger Krystalle erhalten werden kann. Auf 150 bis 160^0 erhitzt giebt sie Brom ab, unter Hinterlassnng eines festen Körpers, von welchem weiter unten die Rede sein soll.

Erhitzt man Benzonitrilmonobromür mit Kalk gemengt, so bildet sich neben Ammoniak, Kohlensäure und Benzonitril, welch letzteres sowohl Geruch als Siedepunkt des aus benzoësaurem Ammoniak dargestellten Benzonitrils zeigte, ein weifses Sublimat, das durch Waschen mit Aether leicht von dem anhängenden Benzonitril gereinigt werden kann.

Zur Darstellung dieses Sublimates in gröfserem Mafsstabe ist es nicht nothwendig, sich des schwierig rein darzustellenden Benzonitrilmonobromürs zu bedienen. Man löst zu diesem Zwecke blofs das Product der Einwirkung von Brom auf Benzonitril, auch wenn sich keine Krystallisation zeigte, in Alkohol und versetzt mit Wasser, wodurch ein voluminöser, weifser, nach dem Trocknen pulverförmiger Niederschlag entsteht, bringt den gewaschenen und getrockneten Niederschlag, mit Kalk innig gemengt, in eine Retorte und erhitzt, worauf die weifse Verbindung übergeht und sich im Halse der Retorte ansetzt.

Die Analyse dieser Verbindung ergab :

I. 0,1831 Grm. gaben 0,5459 Kohlensäure und 0,0850 Wasser, woraus sich 81,31 pC. Ͼ und 5,17 pC. H berechnen.

II. 0,1413 Grm. gaben 0,4181 Kohlensäure und 0,0640 Wasser, woraus sich 80,70 pC. Ͼ und 5,03 pC. H berechnen.

III. Angewandte Menge = 0,2393 Grm. Diese neutralisirten 8,9 CC. Normalschwefelsäure, von welcher 1 CC. 0,01073 Grm. SO^3 entspricht, woraus sich 13,96 pC. N berechnen.

Berechnet nach der Formel N . C_7H_5			Gefunden	
C	81,55	C	81,31	80,68
H	4,85	H	5,15	5,02
N	13,59	N	13,96	—

Dieser Procentgehalt stimmt mit der empirischen Formel C^7H^5N, also auch mit der Formel des von Cloëz *) durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf Chlorbenzoyl erhaltenen *Kyaphenyns*.

Schon beim Erhitzen für sich zerfällt das Benzonitrilmonobromür in Kyaphenin, Benzonitril und freies Brom; doch sublimirt mit dem Kyaphenin immer unzersetztes Benzonitrilbromür über, so dafs auf diese Weise das Kyaphenin nicht rein erhalten werden kann.

Das Kyaphenin wurde von Cloëz als ein weifser, in kleinen nadelförmigen Krystallen auftretender Körper, der in Alkohol und Aether löslich ist, bei 224° schmilzt und über 350° unzersetzt überdestillirt, beschrieben. Die Löslichkeit in Alkohol und Aether ist nicht bedeutend, dagegen löst es sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure, im ersteren Falle unter Bildung einer Sulfosäure, im letzteren unter Bildung eines Nitrosubstitutionsproductes.

Die von Cloëz angegebenen Eigenschaften des Kyaphenins stimmen ziemlich genau mit denjenigen der Verbindung überein, die ich beim Erhitzen des Benzonitrilmonobromürs für sich oder besser mit Kalk erhielt; nur konnte ich nie bemerken, dafs sich das Kyaphenin vollkommen unzersetzt sublimiren lasse, denn immer zeigte sich etwas flüssiges Benzonitril und der characteristische Geruch desselben. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Kyaphenin ist Schwefelkohlenstoff.

Aus der Eigenschaft des Benzonitrilmonobromürs, schon bei einer Temperatur von 150 bis 160° in Kyaphenin und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. CXV, 23.

Brom zu zerfallen, erklärt sich auch die Erscheinung, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Benzonitril neben dem Benzonitrilmonobromür sich beinahe immer Kyaphenin befindet, und zwar um so mehr, je höher man mit der Temperatur geht oder je länger man die Einwirkung stattfinden läfst, und dafs man nie reines Benzonitrilbromür erhält, wenn man über die angegebene Temperatur erhitzt, indem dann die gebildete Bromverbindung immer wieder zerlegt wird. Diefs ergiebt sich deutlich aus folgenden Versuchen.

Erhitzt man Brom mit einem Ueberschusse von Benzonitril auf 200 bis 210°, löst die gebildete feste Masse in Alkohol und versetzt mit Wasser, so fällt, wie oben angegeben wurde, ein weifser, nach dem Trocknen pulverförmiger Niederschlag nieder, der bei den verschiedenen Einwirkungen keine constante Zusammensetzung zeigt, aufser man hatte ganz die gleichen Verhältnisse von Brom und Benzonitril bei gleicher Temperatur gleichlang aufeinander einwirken lassen.

Die Analyse eines solchen Niederschlages, wobei 2 Brom auf 3 Benzonitril angewendet wurden, ergab :

I. 0,1118 Grm. gaben 0,2782 Kohlensäure und 0,0433 Wasser, woraus sich 67,86 pC. C und 4,30 pC. H berechnen.

II. 0,1137 Grm. gaben 0,0492 AgBr, woraus sich 18,40 pC. Br berechnen.

III. Angewandte Menge = 0,2422 Grm. Diese neutralisirten 7 CC. Normalschwefelsäure, von welcher 1 CC. 0,01073 Grm. SO^3 entspricht und woraus sich 10,85 pC. N berechnen.

Geht man nun von dem gefundenen Bromgehalt aus und berechnet, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diese 18,40 pC. Brom nothwendig haben, um Benzonitrilmonobromür zu bilden *), so findet man dafür folgende Werthe :

---

*) Ein Gemenge von Benzonitrildibromür mit Kyaphenin kann hier, da diese Bromverbindung an der Luft zerfliefst und Bromwasserstoffsäure abgiebt, nicht vorliegen.

	Gefunden	18,40 Brom verlangen zur Bildung von N.C^7H^5Br	Es bleibt als Rest
C	67,86	19,32	48,54
H	4,34	1,15	3,19
N	10,85	3,22	7,63
Br	18,40	18,40	—

	Dieser Rest auf pC. berechnet giebt:		Berechnet nach der Formel des Kyaphenins $\left(N^3\begin{cases}C^7H^5\\C^7H^5\\C^7H^5\end{cases}\right)$
C	81,77	C	81,55
H	5,37	H	4,85
N	12,85	N	13,59

Diese Zahlen beweisen hinreichend, dafs der analysirte Niederschlag nur ein Gemenge von Benzonitrilbromür mit Kyaphenin ist.

Die Analyse einer zweiten Einwirkung zeigte einen Procentgehalt an Kohlenstoff von 61,02 und 60,86, an Wasserstoff von 3,41 und 3,49 pC., woraus man schliefsen kann, dafs bei dieser Einwirkung weniger Kyaphenin entstanden war als bei der weiter oben angeführten, oder auch, dafs in ersterem Falle länger erhitzt wurde als in letzterem, was hier auch in der That der Fall war.

Vergeblich habe ich versucht auch die den Bromverbindungen entsprechenden Jodverbindungen der Nitrile darzustellen und liefs zu diesem Zwecke zuerst Jod, da diefs in den Nitrilen leicht löslich ist, in zugeschmolzenen Röhren bis zu einer Temperatur von 200° auf Acetonitril, wie auch auf Benzonitril, einwirken, doch in keiner der Röhren zeigte sich nach dem Oeffnen derselben eine Einwirkung.

Eben so wenig konnte ich durch Vermittelung von Phosphor eine Einwirkung von Jod auf Acetonitril beobachten.

Auch aus den Bromverbindungen suchte ich durch Einwirkung von Jodkalium die Jodverbindungen der Nitrile darzustellen, doch fand auch hier keine Einwirkung statt.

Eine Lösung von *Einfach-Schwefelkalium*, mit der alkoholischen Lösung von einfach-gebromtem Benzonitril zusammengebracht, bewirkt Abscheidung von Bromkalium, während eine in Alkohol und Aether lösliche schwefelhaltige Verbindung entsteht, deren Zusammensetzung aber noch nicht ermittelt ist..

Ueber die Siedepunkte des Acetonitrils und des Propionitrils.

Als ich bei der Beobachtung des Verhaltens des Broms gegen die Nitrile die Einwirkung desselben auf Acetonitril, dargestellt durch Behandlung von Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure, versuchte und darauf die hierbei erhaltenen Verbindungen auch von dem Propionitril, erhalten durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium, darzustellen suchte, fiel mir das verschiedene Verhalten dieser zwei, in ihrer Stellung so analogen Verbindungen auf und ich sah mich veranlafst, ein Acetonitril, durch trockene Destillation von Cyankalium mit methylschwefelsaurem Baryt erhalten, auf Brom einwirken zu lassen. Auch hierbei fiel mir das verschiedene Verhalten des Broms gegen die auf verschiedene Weise gewonnenen Acetonitrile auf, so dafs ich zu der Vermuthung kam, diese Verbindungen könnten sich möglicherweise nicht in allen ihren Eigenschaften einander analog verhalten.

Wenn diese Vermuthung auch bei gründlicher Untersuchung nicht bestätigt wurde, so will ich hier dennoch die Resultate der Siedepunktsbestimmungen, die ich bei dieser Gelegenheit erhielt, da sie vielleicht von allgemeinem Interesse sind, folgen lassen.

I. *Ueber den Siedepunkt des Acetonitrils.* — Schon bei der Darstellung des Acetonitrils aus methylschwefelsaurem

Baryt und Cyankalium fiel mir, nach vorschriftsmäfsiger Reinigung desselben mit Salpetersäure, wie sie Limpricht angiebt, sein niederer Siedepunkt auf, den ich, entgegen den meisten Angaben, nicht bei 77°, sondern weit niedriger fand.

Die *erste* Angabe über den Siedepunkt des Acetonitrils stammt von Dumas, Leblanc und Malaguti *). Sie geben den Siedepunkt sowohl für das aus Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure, als auch für das aus methylschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium gewonnene Acetonitril zu 77° an.

Eine *weitere* Angabe, welche die Angabe von Dumas, Leblanc und Malaguti bestätigte, wurde von Hofmann und Buckton **) gemacht; es wird darin der Siedepunkt als zwischen 77 und 78° liegend angegeben. Das Acetonitril, welches Hofmann und Buckton zu ihren Versuchen verwendeten, war aus Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt.

Kopp ***) bestimmte den Siedepunkt eines Acetonitrils, aus methylschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium erhalten, und fand :

als uncorrigirten Siedepunkt	als corrigirten Siedepunkt	als mittleren corrig. Siedepunkt
70°,5 bis 71°,7	70,9 bis 72°,1	71°,5.

Wegen der grofsen Differenz dieser Siedepunktsangaben wiederholte ich die Versuche über den Siedepunkt des Acetonitrils, und bestimmte zuerst den Siedepunkt eines Präparates durch Erhitzen von Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt. Dieses Acetonitril zeigte, nachdem es, wie oben angegeben wurde, gereinigt war, folgende Siedepunktsverhältnisse :

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXIV, 333.

**) Daselbst C, 132.

***) Daselbst XCVIII, 372.

als uncorrigirten Siedepunkt	als corrigirten Siedepunkt	als mittleren corrig. Siedepunkt
76°,5 bis 77,5	77°,1 bis 78°,1	77°,6.

Hierauf machte ich eine Siedepunktsbestimmung eines Acetonitrils, durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium dargestellt. Das hierbei zuerst entstehende rohe Acetonitril wurde mit Wasser gewaschen, mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, die überschüssige Säure durch gebrannte Magnesia entfernt, und mit Chlorcalcium entwässert. Hierbei beobachtete ich :

als uncorrigirten Siedepunkt	als corrigirten Siedepunkt	als mittleren corrig. Siedepunkt
71°,5 bis 73°,0	72°,0 bis 73°,5	72°,7.

Doch nicht nur im Siedepunkt zeigte dieses Acetonitril Abweichungen von dem aus Acetamid mit Phosphorsäure dargestellten, sondern auch sein Verhalten gegen Brom war verschieden. Während das erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung mit Brom in Verbindung trat, mufste das letztere im Wasserbade erwärmt werden, damit diese Reaction eintrat. Um dasselbe auf seine Reinheit zu prüfen, machte ich einige Analysen des Acetonitrils, welches aus Cyankalium und methylschwefelsaurem Baryt dargestellt worden war, und erhielt dabei folgende Resultate :

I. 0,2758 Grm. gaben 0,5590 Kohlensäure und 0,1976 Wasser, woraus sich 55,37 pC. Є und 7,97 pC. H berechnen.

II. 0,2034 Grm. gaben 0,4102 Kohlensäure und 0,1538 Wasser, woraus sich 55,00 pC. Є und 8,40 pC. H berechnen.

Reines Acetonitril verlangt		Methylalkohol verlangt		Gefunden		
Є	58,53	Є	34,34	Є	55,37	55,00
H	7,31	H	12,50	H	7,97	8,40.

Da die Alkohole bei der Destillation von äthersauren Salzen bei Gegenwart von Wasser immer als secundäre Producte auftreten, so ist es sehr wahrscheinlich, dafs trotz der

verschiedenen Reinigungsprocesse das oben analysirte Acetonitril noch Methylalkohol enthielt. Mit einem ähnlichen Präparate scheint Kopp gearbeitet zu haben.

Erst nach sehr oft wiederholter Rectification, Behandeln mit Salpetersäure, auch mit Quecksilberoxyd zur Entfernung etwa entstandener Ameisensäure, erhielt ich ein Acetonitril, das einen Siedepunkt zeigte wie das aus Acetamid gewonnene.

II. *Ueber den Siedepunkt des Propionitrils.* — Eben so verschieden wie die Siedepunktsangaben über Acetonitril sind diejenigen über das Propionitril.

Pelouze *), der zuerst das Propionitril aus ätherschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium darstellte, giebt seinen Siedepunkt zu 82° an. Frankland und Kolbe **) geben den Siedepunkt von reinem Propionitril, auch aus ätherschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium gewonnen, zu 88° an, und in neuerer Zeit wurde derselbe von Limpricht bei 97° beobachtet.

Der Grund dieser Differenzen ist höchst wahrscheinlich derselbe, wie beim Acetonitril. Stellt man sich nämlich Propionitril aus ätherschwefelsaurem Baryt und Cyankalium dar, so hält es sehr schwer, ein Propionitril zu erhalten, das den richtigen Siedepunkt zeigt.

Ich fand denselben bei dieser Darstellungsmethode zwischen 85 und 95° schwankend, und offenbar ist auch dieses Präparat durch Alkohol verunreinigt. Erst durch wiederholte Destillation und wiederholtes Versetzen mit Salpetersäure erhielt ich, nach Limpricht's Angabe, ein einigermafsen reines Präparat. Der Siedepunkt des Propionitrils,

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. X, 249.

**) Daselbst LXV, 99.

aus Propionamid und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt, zeigt folgende Verhältnisse :

als uncorrigirten Siedepunkt	corrigirter Siedepunkt	mittlerer corrig. Siedepunkt
96°,5 bis 97°,5	97°,6 bis 98°,6	98°,1.

Diese Angabe stimmt am Genauesten mit der von Limpricht, welcher 97° angiebt, überein.

Ueber die Bichloressigsäure;

von *E. J. Maumené* *).

Meine Theorie über die Ausübung der Verwandtschaft zeigt in ihrer Anwendung auf die Untersuchung der Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure (unter Zuziehung einer sehr einfachen Hypothese), dafs die Bildung der Bichloressigsäure aus Essigsäure sehr schwierig wenn nicht unmöglich

*) Compt. rend. LIX, 84. In der ausführlicheren Mittheilung seiner Untersuchung, Bulletin de la société chimique de Paris, 1864, I, 417, giebt Maumené noch bezüglich der Darstellung der Monochloressigsäure an, dafs die Einwirkung des Chlors auf mit etwas Wasser verdünnte Essigsäure leichter und rascher vor sich geht, als die auf reine krystallisirbare Essigsäure. Und bezüglich der Krystallisirbarkeit der Bichloressigsäure theilt er hier Folgendes Speciellere mit : die durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von Chlorwasserstoffsäure fast befreite Bichloressigsäure gab bei der Destillation zuerst noch eine kleine Menge Chlorwasserstoffsäure aus; die dann übergegangene, in Glasröhren aufgefangene Bichloressigsäure war nicht zum Erstarren zu bringen, aber nach 4- bis 5 tägigem Verweilen dieser Röhren unter einer Glocke über concentrirter Aetzkalilösung, welche die letzten Spuren Chlorwasserstoffsäure absorbirte, erstarrte der Inhalt bei heftigem Erschüttern. *D. R.*

ist, während sie, wenn man von Monochloressigsäure ausgeht, sehr leicht ist. Ich habe mich beeilt, diese theoretische Andeutung experimental zu prüfen, und die Bestätigung war der befriedigendsten Art.

Reine Monochloressigsäure wurde in grofse, mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen gebracht, im Verhältnifs von 3 Aeq. der Säure auf 5 Aeq. Chlor. In weniger als 24 Stunden war die Einwirkung vollständig eingetreten; es bildete sich nur Bichloressigsäure; die Flüssigkeit ist im höchsten Grad ätzend. Ich habe sie eine Stunde lang im Wasserbade der Luft ausgesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, und sie dann in einem kleinen Apparat (ohne Anwendung von Kork, welcher stark angegriffen wird) destillirt; das zuletzt Uebergehende ist die reine Säure.

Sie ist flüssig, krystallisirbar (doch bleibt sie leicht lange noch unterhalb ihres Schmelzpunktes flüssig); die Krystalle sind rhomboëdrische Tafeln. Das specifische Gewicht wurde vor dem Erstarren = 1,5216 bei + 15° gefunden; der Siedepunkt liegt bei ungefähr 195°.

Das bichloressigsaure Silber kann leicht erhalten werden, indem man die Säure auf in reinem Wasser zertheiltes Silberoxyd einwirken läfst. Läfst man die Temperatur nicht über 40° steigen, so zeigt die Flüssigkeit keine Zersetzung, und wenn man sie lau filtrirt, so giebt sie bei dem Erkalten eine reichliche krystallinische Ausscheidung, die man unter einer Glocke neben Schwefelsäure trocknen läfst. Das Salz kann in weifsen perlmutterglänzenden Krystallen erhalten werden; Licht wirkt auf es etwa so wie auf das essigsaure oder oxalsaure Salz ein; es ist wenig löslich in Wasser, giebt aber eine ganz klare Lösung. Die Wärme wirkt auf das bichloressigsaure Silber wie auf das trichloressigsaure ein; es kann auf einem Blatt Papier zersetzt werden noch bevor sich das Papier gelb färbt; es entwickelt sich Chloressigsäure,

Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Wasser, Kohlenoxyd, und Chlorsilber bleibt rückständig. Diese Zersetzung erleidet selbst das gelöste Salz; erhitzt man die Lösung auf 75 bis 80°, so zeigt sich eine Gasentwickelung und es entweicht ein Gemische gleicher Volume Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, was sich aus der Gleichung:

$$C_4HCl_2AgO_4 + 3\,AgO = C_2O_4 + C_2O_2 + 2\,AgCl + 2\,Ag + HO$$

erklärt. Die Analyse dieses Salzes ergab Zahlen, welche der Formel $C_4HCl_2O_3$, AgO entsprechen:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	10,16	10,09	10,19
Wasserstoff	0,44	0,51	
Chlor	30,08	30,00	
Silber	45,76	45,57	45,01
Sauerstoff	13,56	—	
	100,00.		

Es blieb mir nicht mehr genug freie Säure im reinen Zustand, um sie zu analysiren und ihre Dampfdichte zu ermitteln. Ich konnte nur den Chlorgehalt bestimmen, und dieser wurde der Formel $C_4H_2Cl_2O_4$ gut entsprechend gefunden.

Ueber die Darstellung der Mono- und der Bichloressigsäure;

von *Hugo Müller* *).

In einer schon vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung **) beschrieb ich die Darstellung verschiedener

---

*) Bulletin de la société chimique 1864, II, 126.

**) Chem. Soc. Journ. XV, 41 und Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1862, S. 99.

Substitutionsproducte, und bezüglich der Einwirkung des Chlors auf die Essigsäure gab ich an, dafs bei Anwesenheit von Jod der Chlorstrom auf die Essigsäure unter Bildung von *Monochloressigsäure* einwirkt, die sich dann wiederum zu einer sauren, von mir als *Bichloressigsäure* betrachteten Flüssigkeit umwandelt. — Bei der Verfolgung meiner Untersuchungen über die Malonsäure und die Bernsteinsäure, deren hauptsächlichste Resultate ich vor Kurzem kennen gelehrt habe *), hatte ich mir vorgenommen, meine Versuche auf die Bichloressigsäure selbst auszudehnen. Da jetzt Maumené eine Mittheilung über die Bichloressigsäure gemacht hat **), so will ich angeben, was ich bezüglich der Mono- und der Bichloressigsäure beobachtet habe.

Die Einwirkung des trocknen Chlorgases auf krystallisirbare Essigsäure wird in bemerkenswerthem Grade durch die Gegenwart von Jod begünstigt in der Art, dafs die Mitwirkung des Sonnenlichtes dann nicht mehr nothwendig ist. Ich habe mich der nach diesem Verfahren dargestellten Monochloressigsäure bedient, um die Umwandlung der Essigsäure zu Malonsäure zu bewirken. Ich habe bald erkannt, dafs es Vortheil bietet, an der Stelle der krystallisirbaren Essigsäure eine mit so viel Wasser versetzte anzuwenden, dafs sie nicht mehr gegen 0° hin erstarrt; Maumené hat dieselbe Beobachtung gemacht.

Für die Darstellung der Monochloressigsäure wende ich eine Kolben-Retorte mit sehr langem Halse an, in welche ich ½ Liter Essigsäure und 40 bis 60 Grm. Jod bringe. Ein in das Innere der Retorte tauchendes Rohr führt das trockene Chlorgas zu, und die gebildete Chlorwasserstoffsäure entweicht durch ein oben an dem Apparate seitlich

*) Vgl. diese Annalen CXXXI, 350. D. R.

**) Vgl. den vorhergehenden Aufsatz. D. R.

angebrachtes Rohr. Die Säure, welche sich bei dem Erhitzen bildet, verdichtet sich in dem Halse des Apparates und die Anwendung einer Kühlröhre ist nicht nothwendig. — Die Einwirkung des Chlors wird erst von dem Augenblick an eine kräftige, wo das Jod vollständig zu Dreifach-Chlorjod geworden ist. — Ist der Chlorstrom gemäfsigt, so wird alles Chlor absorbirt, und bei einer gut geleiteten Operation entweicht nur Chlorwasserstoffsäure. Ist der Chlorstrom zu langsam, so bemerkt man bald, dafs ein Theil des Jods frei wird, welcher in den Hals des Apparates sublimirt. Beschleunigt man die Chlorentwickelung, so wird dieses Jod zu Einfach-Chlorjod, welches in den Kolben zurückfliefst, wo es bald wieder zu Dreifach-Chlorjod wird, und die Einwirkung auf die Essigsäure beginnt wiederum. Diese Erscheinungen geben Anhaltspunkte ab, die Operation zu reguliren. Nachdem die Einwirkung des Chlors einige Tage lang angedauert hat, unterbricht man die Entwickelung desselben und läfst die Flüssigkeit so lange sieden, bis die Dämpfe eine auf freiem Jod beruhende violette Färbung zeigen. Man läfst erkalten, decantirt und destillirt. Ist die Temperatur auf 180° gestiegen, so ist die gröfsere Menge des Jods mit der unverändert gebliebenen Essigsäure übergegangen, und dieses Destillat kann abermaliger Einwirkung des Chlors unterworfen werden. Der zwischen 180 und 188° übergehende Theil krystallisirt bei dem Erkalten, und durch wiederholte Destillationen und Krystallisationen erhält man die Monochloressigsäure rein.

Bei dieser Art zu operiren bildet sich immer eine gewisse Menge Jodessigsäure, und da diese Säure durch Wärme zersetzt wird, beobachtet man die Bildung von Joddämpfen während der Destillation. Dafs Jodessigsäure entsteht, ist der einzige Uebelstand bei dieser Darstellungsweise, aber dieser Umstand schadet für die Mehrzahl der Anwendungen

der Monochloressigsäure Nichts. Man kann überdiefs die Jodessigsäure beseitigen, entweder durch wiederholte Destillationen oder durch Benutzung der von Kekulé angegebenen Reaction, d. i. durch Zersetzung der Jodessigsäure mittelst einer kleinen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors ist die nach dem Erhitzen auf 188° noch in dem Destillationsgefäfs befindliche Menge Flüssigkeit mehr oder minder beträchtlich; im günstigsten Falle ist ihre Menge der der erhaltenen Monochloressigsäure gleich. Da das Chlor leichter auf die Monochloressigsäure als auf die Essigsäure einzuwirken scheint, unterbricht man zweckmäfsig die Operation nach höchstens 60 Stunden, wenn man nur Monochloressigsäure erhalten will.

Der Theil, welcher bei 188° noch nicht übergegangen ist, besteht hauptsächlich aus Bichloressigsäure und enthält auch jodhaltige Derivate der Essigsäure, welche man in gleicher Weise, wie es bezüglich der Reinigung der Monochloressigsäure angegeben wurde, beseitigen kann. Durch fractionirte Destillationen scheidet man aus dieser Flüssigkeit leicht Bichloressigsäure ab, welche einen constanten Siedepunkt besitzt, wiewohl sich immer in Folge einer Zersetzung etwas Chlorwasserstoffsäure entwickelt; aber die Menge der dieser Zersetzung unterliegenden Bichloressigsäure ist unbedeutend.

Die Bichloressigsäure siedet bei 195°. Ich habe bis zu 500 Grm. von dieser Säure destillirt, ohne während des ganzen Verlaufs der Destillation gröfsere Schwankungen im Siedepunkt, als 2°, zu beobachten. Die Bichloressigsäure ist eine ungemein ätzende Säure; in der Wärme ist ihr Geruch erstickend und characteristisch. Es gelang mir nicht, diese Säure durch Erkalten zum Erstarren zu bringen, aber ich habe das von Maumené angegebene Verfahren nicht versucht. Sie scheint sich in Berührung mit Wasser leicht zu zersetzen;

man beobachtet bald eine Bildung von Chlorwasserstoffsäure und die Flüssigkeit giebt dann nach dem Neutralisiren mit Ammoniak mit Chlorcalcium einen Niederschlag.

Die bichloressigsauren Salze sind im Allgemeinen leichtlöslich in Wasser. Die Alkalisalze krystallisiren nur schwierig, und dasselbe gilt für das Blei- und für das Barytsalz. Bei dem Eindampfen der Lösung des Bleisalzes zur Trockne bleibt eine farblose durchsichtige harzartige Masse, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. Das Silbersalz bildet kleine weifse, undeutliche und nicht wohl zu bestimmende Krystalle; die Lösung dieser Krystalle bräunt sich bald, und es scheiden sich Chlorsilber und metallisches Silber aus; da diese Erscheinung an Mutterlaugen beobachtet wurde, welche während langer Zeit sich selbst überlassen gewesen waren, könnte sie wohl auf der Anwesenheit von etwas trichloressigsaurem Salz beruhen.

Der Aethyläther der Bichloressigsäure wird erhalten durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Bichloressigsäure in wasserfreiem Alkohol. Er ist eine schwere Flüssigkeit, welche bei 156° siedet, aber dabei immer einem kleinen Theile nach zersetzt wird. Durch Wasser wird er vollständig zersetzt. Concentrirte Ammoniakflüssigkeit und selbst verdünnte Lösungen von Alkalien zersetzen ihn unter Wärmeentwickelung.

Der Methyläther der Bichloressigsäure wird in derselben Weise wie der Aethyläther erhalten. Diese beiden Aetherarten haben unter einander grofse Aehnlichkeit; sie besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch und einen süfsen Geschmack.

Die in der Retorte noch rückständige und erst zwischen 195 und 210° übergehende Flüssigkeit scheint Trichloressigsäure zu enthalten; mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erwärmt giebt sie unter anderen Producten eine ölartige

Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Chloroforms besitzt; aber ich konnte nicht aus diesem Rückstand die Trichloressigsäure krystallisirt abscheiden.

Ich will zum Schlusse noch bemerken, dafs bei der gewöhnlichen Darstellung der Monochloressigsäure sich zugleich eine kleine Menge Bichloressigsäure bildet, wie diefs die Analyse der von Foster erhaltenen ätherartigen Verbindungen beweist.

Ueber die Bromverbindungen des Iridiums;

von *Carl Birnbaum*,

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Diese Arbeit wurde veranlafst durch einen Regulus von Iridium, den der Herr Hofrath Marx in Braunschweig früher aus der Petersburger Münze bekommen hatte. Die von seinen Arbeiten übrige Menge hatte er die grofse Güte mir zu überlassen.

Der Regulus war von hellgrauer Farbe und schon sein äufseres Ansehen zeigte, dafs er nicht geschmolzen, sondern nur geschweifst war. Seine Oberfläche war mit feinen Linien und Punkten bedeckt, die ganze Masse war also porös, wie man eben Iridium bekommt durch Zusammenschweifsen von Iridiumschwamm. Sehr deutlich zeigten sich diese Poren auf frischen Bruchflächen, welche dadurch ein feinkörniges Ansehen bekamen. Der Regulus war länglich rund und plattgedrückt, wog 52,7 Grm. und zeigte bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 15,54 (2,329 Grm. des Metalles verloren in Wasser von 22° 0,151 Grm.). Ein ähnliches auffallend niedriges specifisches Gewicht hat auch Berzelius am Iri-

dium beobachtet; in seinem Lehrbuche (III, S. 216) giebt er an, dafs er einen Iridiumschwamm von dem spec. Gewicht 15,683 hatte. Auch Bunsen beobachtete an geschmolzenem Iridium das spec. Gewicht 15,9. An einem kürzlich für das polytechnische Laboratorium in Carlsruhe von Desmoutis und Quenessen in Paris bezogenen Iridiumregulus fand Herr Dr. Voit bei 19° C. das spec. Gewicht 16,112.

Das Metall war sehr hart und spröde. Nur mit grofser Mühe liefs sich mit einer Feile etwas von dem Regulus abnehmen. Nachdem aus den Feilspähnen die Eisentheilchen (von der Feile) mit einem Magneten herausgesucht waren, wurden sie mit Salzsäure und nachher mit Salpetersäure behandelt, bis diese nichts mehr aufnahmen. In diesen Lösungen konnte neben Eisen nur noch Kupfer in Spuren nachgewiesen werden, also war der Regulus ziemlich reines Platinmetall. Beim Glühen auf Platinblech zeigte sich der Geruch nach Ueberosmiumsäure nicht; in der Schmelze mit saurem schwefelsaurem Kali war kein Rhodium, in der mit Salpeter und Aetzkali kein Ruthenium nachzuweisen, und da etwa vorhandenes Palladium schon durch die frühere anhaltende Behandlung mit Salpetersäure gelöst sein würde, in der neutralisirten Lösung aber mit Cyanquecksilber nicht gefällt wurde, so bestand der Regulus nur aus einem Gemisch von Iridium und Platin. Um den Gehalt an Platin und Iridium zu bestimmen, digerirte ich das Metall nach Deville*) mit ganz verdünntem Königswasser, bis dieses nicht mehr gelb gefärbt wurde.

0,3600 Grm. verloren durch Behandeln mit HCl und HNO^3 0,0055 Grm. = 1,52 pC. Durch Königswasser wurden ausgezogen 0,0165 Grm. = 4,7 pC. Pt, der Rest betrug 0,3380 Grm. = 93,8 pC. Ir.

---

*) Ann. de chim. et phys. LVI, 441.

Um das Metall fein zu zertheilen, pulverisirte ich es so viel als möglich in einer stählernen Pulverisirtrommel und schmolz dieses Pulver mit etwa dem gleichen Gewichte Blei, dem etwas Bleiglätte zugesetzt war, zusammen. Die Platinmetalle gingen dabei in den Bleiregulus und beim Auflösen desselben in verdünnter Salpetersäure blieben sie in fein zertheiltem Zustande als graues, stark abfärbendes Pulver zurück.

Zur Trennung von Iridium und Platin sind von Döbereiner, Berzelius, Claus u. s. w. mehrere Methoden angegeben, alle aber geben kein genaues Resultat; immer mufs man entweder Iridium beim Platin lassen, oder aber man bekommt Platin in das Iridium; nur die Methode von Martius *) gestattet eine scharfe Trennung. Am Besten gelingt die Reindarstellung beider Metalle bei Anwendung einer Combination der Methode von Wöhler und Mucklé **) und der von Martius. Nach der Vorschrift der ersten beiden kann man aus einem Gemenge von Iridium- und Platinsalmiak die Iridiumverbindung mit einer Cyankaliumlösung ausziehen, das Iridium geht als Kaliumiridiumsesquicyanür in Lösung, während das Platin als Kaliumammoniumchlorid zurückbleibt. Die Iridiumlösung ist aber immer nicht ganz frei von Platin, die Hauptmenge des Platins kann man so beseitigen, aber um die letzten Spuren desselben zu entfernen mufs man einen anderen Weg einschlagen, und da zeigte sich nun die Methode von Martius als sehr brauchbar. Danach versetzt man die Iridiumlösung zunächst mit Essigsäure und kocht, um den Ueberschufs an Cyankalium zu beseitigen. Dann fällt man mit Kupfervitriol die beiden Platinmetalle als Kupferdoppelcyanüre aus und zersetzt diese, nach-

*) Dissertation. 1860. Göttingen. (Vgl. diese Annal. CXVII, 357; *d. R.*)

**) Diese Annalen CIV, 368.

dem man sie durch Decantiren mit heifsem Wasser gereinigt hat, mit Aetzbaryt. Braunes Kupferoxyd scheidet sich ab, während nun in der Lösung Platin und Iridium als Baryumdoppelcyanüre sich befinden und, nach Fällung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, durch Krystallisation getrennt werden. Zufällig wandte ich einmal statt Baryt Strontian an und bekam da zuerst die milchweifsen, violett schillernden Krystalle von Strontiumplatincyanür, wie sie Schafarik zuerst beschrieben hat, nachher aber farblose Tafeln eines Iridiumsalzes, das sich als *Strontiumiridiumsesquicyanür* erwies. Diese Verbindung fand ich nirgends beschrieben, ich habe daher eine Analyse von derselben gemacht. Das *Strontiumiridiumcyanür*, $Ir_2Cy_3 . 3 SrCy + 11 HO$ $= \left(\begin{matrix}\overset{'''}{Ir} \\ Sr_3\end{matrix}\right\} Cy_6 + 11 aq.\Big)$ *), krystallisirt in farblosen Tafeln, deren Krystallform wegen seiner grofsen Löslichkeit nicht genau zu ermitteln war. In heifsem und kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich, in absolutem Weingeist ist es unlöslich, in wasserhaltigem Alkohol löst es sich um so leichter, je mehr Wasser er enthält. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser vollständig, verändert dabei seine Farbe aber nicht, sondern bleibt rein weifs. Bei anhaltender Glühhitze, besonders wenn man die glühende Masse mit einem Platindraht öfter umrührt, wird es vollständig zersetzt, das Iridium bleibt metallisch, das Strontium aber an Kohlensäure gebunden zurück und letzteres kann durch Salzsäure ausgezogen werden.

0,4345 Grm. verloren bei 130° getrocknet 0,0745 Grm. = 17,12 pC. aq.

0,4345 Grm. gaben 0,148 Grm. = 34,06 pC. Ir. 0,4345 Grm. gaben 0,161 $Sr_2C_2O_3$ = 0,096 Sr = 22,09 pC. Sr.

---

*) $\overset{'''}{Ir} = 198$.

	berechnet		gefunden
Ir_2	198	33,84	34,06
3 Sr	132	22,56	22,09
6 Cy	156	26,67	—
11 aq.	99	16,93	17,12
		100,00.	

Aus diesen Doppelcyanüren mufste nun das Iridium abgeschieden werden. Nach Claus' *) Vorschrift soll man sie dazu mit salpetersaurem Quecksilberoxydul längere Zeit digeriren, dann zur Trockne verdampfen und dieses Gemisch portionenweise in einem Tiegel verpuffen lassen. Dabei hat man leicht einen Verlust zu befürchten; man umgeht das aber, wenn man die unlöslichen Quecksilberdoppelcyanüre fällt, durch Auswaschen mit heifsem Wasser die Salpetersäuresalze entfernt und die getrockneten Verbindungen glüht, bis alles Quecksilber verjagt ist, dann bleibt das Iridium ganz rein zurück.

Von den bekannten Iridiumverbindungen waren es neben den Oxydationsstufen besonders die Haloïdsalze, welche die Chemiker beschäftigten. Die Cyanverbindungen sind wiederholt Gegenstand eingehender Studien gewesen, dann haben Berzelius und später Claus die Chlorstufen fast erschöpfend (bis auf das niedrigste Chlorür IrCl) behandelt, und eben so ausführlich haben Lassaigne und Oppler die Jodverbindungen bearbeitet. Die zwischen den letzten beiden liegenden Combinationen des Iridiums mit dem Brom sind aber bisher noch nicht dargestellt, ich habe daher dieselben zum Gegenstande dieser Arbeit gemacht.

Ich begann meine Untersuchungen damit, zu versuchen,

---

*) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, S. 95.

ob Iridium und Brom unmittelbar mit einander zu verbinden seien, aber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Glühhitze, noch in Röhren eingeschlossen und erwärmt, gehen die beiden Elemente eine Verbindung mit einander ein. Dann schlug ich den Weg ein, den Wöhler mit so grofsem Erfolg bei der Darstellung der Doppelchloride benützte: ich destillirte Brom durch eine Glasröhre, in der ein Gemisch von Iridium und ganz trockenem Bromnatrium zum Glühen gebracht war; aber auch da waren nur Spuren einer Einwirkung zu bemerken. Die geglühte Masse löste sich nämlich in Wasser mit blauer Farbe auf und blau sind alle Doppelbromide des Iridiums; die neue Verbindung entsteht hier aber nur in so geringer Menge, dafs man diesen Weg zu ihrer Darstellung nicht benutzen kann. Da alle Bromverbindungen des Iridiums durch Glühhitze sehr leicht zersetzt werden, so liegt hier offenbar die Bildungs- und Zersetzungstemperatur zu nahe bei einander. So mufste ich also durch Doppelzersetzung zum Ziele zu kommen suchen und begann damit, die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das blaue Iridiumoxydhydrat zu studiren.

Wie in Salzsäure, so löst sich auch in Bromwasserstoffsäure das Iridiumoxyd mit blauer Farbe auf; während aber die salzsaure Lösung beim Erwärmen allmälig die rothbraune Farbe des Chlorids annimmt, bleibt die Lösung in Bromwasserstoffsäure blau, nur nimmt sie einen Stich ins Violette an. Dampft man diese blaue Lösung aber in der Wärme oder über Schwefelsäure im Vacuum ab, so giebt sie in beiden Fällen Brom aus und die Farbe wird allmälig grünlichbraun. Aus dieser dunkelbraunen Lösung kommen dann helloliven-grüne Krystalle und dabei wird die grünliche Farbe der Lösung rothbraun. Beim weiteren Verdampfen krystallisiren endlich stahlblaue Nadeln aus. Wir werden später bei der Betrachtung dieser Krystalle sehen, dafs dabei eine Reduc-

tion des Iridiumbromids zu Sesquibromür stattfindet. Die ursprüngliche blaue Lösung mufs nämlich das Iridiumbromid enthalten. Alle diese Bromstufe enthaltenden Verbindungen sind eben so blau und man kann diese ursprüngliche Farbe auch beständiger machen, wenn man die Reduction durch Zusatz von etwas Salpetersäure verhütet. Dann bleibt auch beim Eindampfen die Farbe der Lösung blau und schliefslich giebt das Ganze eine zerfliefsliche krystallinische Masse, die das Bromid zu enthalten scheint. Diese Masse löst sich leicht in Wasser und Alkohol und enthält Brom und Iridium, das Verhältnifs der beiden Elemente zu einander konnte aber aus Mangel an reinen Krystallen nicht bestimmt werden. Wohl aber liefsen sich die übrigen Krystalle analysiren.

Die kleinen hellolivengrünen sechsseitigen Krystalle erwiesen sich als *Iridiumsesquibromür*, $Ir_2Br_3 + 8$ aq. $= \left(\left. \begin{matrix} \overset{'''}{Ir} \\ \overset{'''}{Ir} \end{matrix} \right\} Br_6 + 8 \text{ aq.} \right)$ *).

Diese Verbindung ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bei 100° wird sie dunkelbraun unter Ausgabe von Wasser; schwach geglüht giebt sie alles Brom aus und hinterläfst reines Iridium. Auf Zusatz von Salpetersäure wird die grüne Lösung des Salzes sofort blau unter Bildung von Bromid. Ebenso färbt sie sich mit Chlorwasser. Erst beim Erwärmen mit Chlor geht die Farbe in die braune des Chlorids über unter Ausgabe von Brom. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge bei 100 bis 120° getrocknet und dann geglüht. Um das Brom zu bestimmen, glühte ich eine andere Portion mit reinem Aetzkalk, löste die geglühte Masse in Salpetersäure und fällte aus dem Filtrat vom Iridium das Brom aus.

---

*) Siehe unten.

0,1690 Grm. gaben bei 100° 0,0266 Grm. = 15,74 pC. HO und hinterliefsen beim Glühen 0,0638 Grm. = 37,8 pC. Ir; 0,1114 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0420 Grm. = 38,2 pC. Ir; 0,1732 Grm. gaben 0,0252 Grm. = 14,40 pC. HO, 0,0678 Grm. = 38,9 pC. Ir und 0,1890 AgBr = 46,4 pC. Br.

	berechnet		gefunden		
Ir_2	198	38,82	37,8	38,2	38,9
Br_3	240	47,06	—	—	46,4
8 HO	72	14,11	15,7	—	14,4
	510	100,00.			

Die erwähnten stahlblauen Nadeln erkannte ich durch die Analyse als *Wasserstoffiridiumsesquibromür* :

$$Ir_2Br_3 . 3\,HBr + 6\,aq. = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ir} \\ H_3\end{matrix}\right\} Br_6 + 6\,aq.$$

Die blauen Krystalle sind im durchfallenden Lichte braunroth, lösen sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser, Alkohol und Aether und zerfliefsen an der Luft rasch zu einer braunen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salpetersäure die blaue Farbe des Bromids annimmt. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und treibt aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Dabei geht die braune Farbe der Lösung in die olivengrüne der übrigen Sesquibromüre über, offenbar unter Bildung der unten beschriebenen Doppelsalze. Mit ätzenden Alkalien giebt die Verbindung einen hellgrünen, rasch in blaues Iridiumoxydhydrat übergehenden Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlieren die Krystalle das Wasser und werden dabei undurchsichtig rothbraun. Bei 100° schmelzen sie zu einer leberbraunen Masse zusammen, verlieren dabei aber auch nur das Wasser, alles Brom bleibt bei dieser Temperatur gebunden. Höher erwärmt geben sie Brom und Bromwasserstoffsäure aus und nach dem Glühen bleibt reines Iridium zurück. — Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure so weit getrocknet, dafs die Krystalle nicht mehr am Papier und an einander hafteten, wurde dann bei

100° getrocknet und endlich geglüht. In einer anderen bei 100° getrockneten Portion wurde das Brom wie oben bestimmt.

0,0686 Grm. gaben bei 100° 0,0049 Grm. = 7,1 pC. HO und beim Glühen 0,0186 Grm. = 27,2 pC. Ir.

0,1485 Grm. gaben 0,0394 Grm. = 26,5 pC. Ir und 0,2218 AgBr = 65,8 pC. Br.

	berechnet		gefunden	
2 Ir	198	26,94	27,2	26,5
3 H	3	0,40	—	—
6 Br	480	65,30	—	65,8
6 HO	54	7,36	7,1	—
	735	100,00.		

Mit dieser Verbindung analog zusammengesetzte Combinationen des Iridiums mit den übrigen Halogenen sind noch nicht bekannt; wohl aber gelang es Döbereiner *), die entsprechende Cyanverbindung darzustellen und diese wurde von Martius **) eingehender studirt. Solche Cyanverbindungen sind auch von den übrigen Platinmetallen schon dargestellt; von den eigentlichen Haloïdsalzen der Platinmetalle kennt man aber nur eine ähnliche Combination, das ist die Platinjodwasserstoffsäure von Lassaigne ***).

Auch die hier beschriebene Verbindung kann man ansehen als eine Iridiumbromwasserstoffsäure, von der dann die unten beschriebenen Doppelbromüre Salze sind. — Wollte man diese Combinationen typisch schreiben, so müfste man, da hier 6 At. Brom vorkommen, ausgehen von dem Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}Br_6$. In diesem Typus sind dann 3 H durch Ir_2 vertreten, während die anderen 3 H durch andere Metalle ersetzt

*) Diese Annalen XVII, 253.

**) Dessen Dissertation.

***) Diese Annalen VIII, 188.

werden können. So kommt man dazu, Ir_2 als dreiatomig anzusehen, und setzen wir $Ir_2 = \overset{'''}{Ir} = 198$, so sind die hier zu betrachtenden Verbindungen :

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ir}\\ H_3\end{matrix}\right\}Br_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ir}\\ \overset{'''}{Ir}\end{matrix}\right\}Br_6 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ir}\\ K_3\end{matrix}\right\}Br_6 \text{ u. s. w.}$$

Aehnlich könnte man es bei den noch nicht bekannten, aber nach der Analogie mit den Jodverbindungen als existirend anzusehenden Bromüren machen. Analog mit dem Kaliumiridiumjodür wäre die entsprechende Bromverbindung : IrBr . KBr. Da müfste man ausgehen von $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}Br_2$ und hier tritt für H dann das einatomige Ir = 99 ein. — Nicht so einfach ist es bei den Bromiden. Darin haben wir 3 Br, wir müfsten also ausgehen von $\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Br_3$ und hier würden dann 2H durch Ir vertreten, hier wäre also das vorhin als einatomig erkannte Ir = 99 als zweiatomig anzusehen. Diese Schwierigkeit umgeht man aber einfach, wenn man in den Bromiden das einatomige Radical IrBr annimmt und z. B. das Kaliumiridiumbromid schreibt : $\left.\begin{matrix}IrBr\\ K\end{matrix}\right\}Br_2$. — Man sieht, dafs jedenfalls für das Iridium zwei verschiedene Atomigkeiten angenommen werden müssen, wie beim Eisen, mit dem ja das Iridium auch sonst viel Analogie besitzt.

Wie die übrigen Haloïdverbindungen des Iridiums, so sind auch die Bromstufen ausgezeichnet durch Bildung von Doppelsalzen.

Kaliumiridiumbromid : $IrBr_2 . KBr = \left.\begin{matrix}IrBr\\ K\end{matrix}\right\}Br_2$ bekommt man durch Einwirkung von Bromkalium auf Iridiumchlorid oder auf Natriumiridiumchlorid. Giefst man die Lösung von einem dieser beiden letzten Salze in eine concentrirte Bromkaliumlösung, so wird ihre braune Farbe sofort schmutzig

grün; erwärmt man nun einige Zeit im Wasserbade, so nimmt die Lösung allmälig eine prächtig blaue Farbe an, und beim Erkalten scheiden sich dann undurchsichtige, stark glänzende, schwarzblaue regelmäfsige Octaëder der neuen Verbindung aus, die durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser leicht rein zu erhalten sind. Beim Eindampfen in der Wärme geben die Lösungen des Salzes immer Brom aus; man mufs sie daher über Schwefelsäure abdampfen lassen und kann auf diese Weise ziemlich grofse Krystalle bekommen. Das Salz ist dem Kaliumiridiumchlorid sehr ähnlich, nur die blaue Farbe unterscheidet es von demselben. In Wasser ist es leichter löslich, als die Chlorverbindung, in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Die Krystalle sind wasserfrei, luftbeständig und geben schon bei schwachem Glühen Brom aus, indem sie Iridium und Bromkalium hinterlassen. Um das Brom zu bestimmen, mufs man es auch hier erst an Kalk oder ein Alkali binden; aus der ursprünglichen blauen Lösung schlägt eine Silberlösung mit dem Brom alles Iridium nieder (siehe unten).

0,5964 Grm. gaben 0,1550 = 25,98 pC. Ir und 0,1970 KBr = 10,80 pC. K; 0,2012 Grm. gaben 0,0528 = 26,0 pC. Ir; 0,4630 Grm. gaben 0,1213 = 26,2 pC. Ir und 0,7112 AgBr = 63,2 pC. Br.

	berechnet		gefunden		
Ir	99	26,16	25,98	26,0	26,2
K	39	10,32	10,80	—	—
3 Br	240	63,52	—	—	63,2
	378	100,00.			

Natriumiridiumbromid : $IrBr_2 . NaBr + x\ aq. = \left.\begin{matrix}IrBr\\Na\end{matrix}\right\} Br_2 + x\ aq.$ — Giefst man eine Iridiumchloridlösung in eine concentrirte Lösung von Bromnatrium, so treten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei dem Kaliumsalze, es resultirt auch hier eine schön blaue Lösung. Beim Eindampfen

in der Wärme wie über Schwefelsäure wird die neue Verbindung aber schon in der Lösung zersetzt; unter Bromausgabe wird die blaue Farbe allmälig grünbraun. Verhindert man die hierbei eintretende Reduction durch Zusatz von etwas Salpetersäure, so bekommt man schliefslich eine blaue zerfliefsliche krystallinische Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die schwarzblauen nadelförmigen Krystalle geben bei 100° Wasser aus und werden hellblau; beim Glühen geht Brom fort und es bleibt ein Gemisch von Iridium und Bromnatrium zurück. Eine quantitative Analyse konnte wegen Mangel an reinen Krystallen nicht gemacht werden.

Ammoniumiridiumbromid : $IrBr_2 . NH_4Br = \left.\begin{matrix}IrBr\\NH_4\end{matrix}\right\} Br_2$. — Diese Verbindung bekommt man leicht durch Eintragen von Iridiumsalmiak in eine im Wasserbad erwärmte concentrirte Lösung von Bromnatrium. Die Chloridverbindung löst sich zuerst mit der ihr eigenen braunen Farbe auf, aber bald wird die Lösung blau und beim Erkalten setzen sich dann schwarzblaue Octaëder der Bromverbindung ab, die durch Umkrystallisiren aus kaltem Wasser von etwa noch nicht zersetztem Iridiumsalmiak getrennt werden können. In seinem Verhalten gleicht dieses Salz vollständig der Kaliumverbindung. Bei seiner Darstellung kann man Bromkalium nicht anwenden. Da bildet sich immer zugleich eine grofse Menge des Kaliumdoppelsalzes.

0,1762 Grm. gaben 0,0500 Ir = 28,1 pC.; 0,2160 Grm. gaben 0,0612 Ir = 28,2 pC. und 0,3380 AgBr = 67,0 pC. Br.

	berechnet		gefunden	
Ir	99	27,74	28,1	28,2
NH_4	18	5,04	—	—
Br_2	240	67,22	—	67,0
	357	100,00.		

Kaliumiridiumsesquibromür : $Ir_2Br_3 . 3KBr + 6aq. = \left.\begin{matrix} \overset{'''}{Ir} \\ K_3 \end{matrix}\right\} Br_6$ + 6 aq. — Trägt man fein zerriebene Krystalle des Kaliumiridiumbromids in eine concentrirte wässerige Lösung von schwefliger Säure, so lösen sie sich rasch mit olivengrüner Farbe auf. Neutralisirt man dann mit kohlensaurem Kali, setzt etwas Bromkalium zu und dampft ein, so bekommt man die Verbindung in dunkelgrünen Nadeln. Wendet man einen Ueberschufs von schwefliger Säure an, so wird das Präparat nachher immer durch kleine weifse Nadeln verunreinigt, die in ihren Eigenschaften ganz mit dem von Claus beschriebenen Salze ($IrO, 2SO_2 . 3KOSO_2$) stimmen. Die Bildung dieser Nadeln vermeidet man, wenn man einen Ueberschufs des Bromids anwendet und damit die Lösung digerirt, bis keine schweflige Säure mehr zu riechen ist. Statt schwefliger Säure kann man auch Schwefelwasserstoff als Reductionsmittel anwenden. — Das Salz krystallisirt in langen, olivengrünen, lebhaft glänzenden Nadeln, verwittert an der Luft und wird dabei undurchsichtig und hellgrün. Kali zersetzt die Verbindung schwer; erst bei längerem Erwärmen scheidet es aus der Lösung grünes Oxydulhydrat aus, das dann sehr rasch in das blaue Oxyd übergeht. Mit Salpetersäure und Chlorwasser nimmt die Lösung des Salzes rasch die blaue Farbe des Bromids an. Zur Analyse wurde das Salz bei 120° getrocknet und dann durch Glühen zersetzt.

0,0670 Grm. gaben 0,0044 Grm. = 6,56 pC. HO, 0,0156 Grm. = 23,15 pC. Ir und 0,0274 KBr = 13,29 pC. K.

0,2348 Grm. gaben 0,0554 Grm. = 23,62 pC. Ir und 0,2638 AgBr = 56,86 pC. Br.

	berechnet		gefunden	
2 Ir	198	23,32	23,15	23,62
3 K	117	13,78	13,29	—
6 Br	480	56,54	—	56,86
6 HO	54	6,36	6,56	—
	849	100,00.		

Natriumiridiumsesquibromür : $Ir_2Br_3 . 3 NaBr + 24 aq. = \left.\begin{matrix}\overset{''}{Ir} \\ Na_3\end{matrix}\right\} Br_6 + 24 aq.$ — Schon bei dem Natriumiridiumbromid habe ich angeführt, dafs dasselbe sehr leicht Brom verliert. Die olivengrüne Lösung, die man dadurch bekommt, giebt beim Eindampfen dunkelgrünbraune, in einander geschichtete Rhomboëder des Sesquibromürs. Das Salz verhält sich dem Kaliumsalze sehr ähnlich. An der Luft verwittert es zu einem hellgrünen Pulver; bis auf 100° erwärmt schmilzt die Verbindung in ihrem Krystallwasser; bei 150° verliert sie alles Wasser und bleibt als leberbraune Masse zurück.

0,2297 Grm. gaben 0,0515 = 22,42 pC. HO, 0,0472 = 20,59 pC. Ir und 0,0720 Grm. NaBr = 7,01 pC. Na.

0,1794 Grm. gaben 0,0369 = 20,6 pC. Ir und 0,2084 AgBr = 49,45 pC. Br.

	berechnet		gefunden	
2 Ir	198	20,56	20,59	20,6
3 Na	69	7,17	7,01	—
6 Br	480	49,84	—	49,4
24 HO	216	22,43	22,42	—
	963	100,00.		

Ammoniumiridiumsesquibromür : $Ir_2Br_3 . 3 NH_4Br + HO = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ir} \\ 3\,NH_4\end{matrix}\right\} Br_6 + HO.$ — Bekommt man leicht durch Reduction des Ammoniumiridiumbromids. Trägt man von demselben zerriebene Krystalle in schweflige Säure ein, so lösen sie sich mit olivengrüner Farbe und neutralisirt man nun die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, so scheidet sich das Sesquibromür als krystallinischer Niederschlag ab. Das Salz ist schwerlöslich in Wasser, verhält sich aber übrigens ganz wie die beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen.

0,1858 Grm. gaben 0,0022 Grm. = 1,17 pC. HO und 0,0505 Grm. = 27,2 pC. Ir.

Die Formel verlangt 1,21 pC. HO und 26,72 pC. Ir.

Sowohl die Bromide wie die Sesquibromüre geben mit Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen Niederschläge, welche immer alles Iridium einschliefsen. Da die Bromide und Sesquibromüre dieselben Niederschläge geben, so scheint dabei eine Reduction einzutreten. Nur den Silberniederschlag habe ich näher untersucht und da gefunden, dafs er in der That *Silberiridiumsesquibromür* war von der Formel $Ir_2Br_3 . 3 AgBr = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Ir} \\ Ag_3\end{matrix}\right\} Br_6$. — Versetzt man die Lösung eines der obigen Bromide mit salpetersaurem Silber, so wird dieselbe sofort entfärbt unter Abscheidung eines schmutzig-grünen, sich gerinselartig absetzenden Niederschlages, der unter der Flüssigkeit allmälig heller wird. Die Sesquibromüre geben gleich diese helle Modification. Beim Trocknen wird der Niederschlag zu einer graugrünen harten Masse. Frisch gefällt löst er sich theilweise in Ammoniak, getrocknet wird er nicht von Ammoniak angegriffen. Zur Analyse glühte ich die getrocknete Verbindung mit Kalk, zog aus der geglühten Masse mit Wasser das Bromcalcium aus und bestimmte darin das Brom. Der in Wasser ungelöste Rest wurde mit Salpetersäure behandelt und dadurch Silber und Iridium getrennt.

0,4762 Grm. gaben 0,095 Ir = 19,95 pC.; 0,2084 AgCl = 32,94 pC. Ag; 0,529 AgBr = 47,2 pC. Br.

Die Formel verlangt 19,76 Ir, 47,90 Br und 32,34 Ag.

Obgleich ich keine Sauerstoffentwickelung habe beobachten können, so glaube ich doch in der stark sauren Reaction der Flüssigkeit über dem Niederschlage einen Grund zu haben, nach Claus*) die Umsetzung nach folgender Formel zu deuten:

$$3 (AgNO_6) + 2 (IrKBr_3) = Ir_2Ag_3Br_6 + 2 KNO_6 + NO_5 + O.$$

*) Diese Annalen LXIII, 338.

Eine weitere Reduction des Bromids zu Bromür (IrBr) ist mir nicht gelungen. Nach Analogie mit den Jodverbindungen ist aber wohl anzunehmen, dafs diese Verbindung existirt, und es ist noch eine Aufgabe, das Chlorür und Bromür des Iridiums darzustellen.

Carlsruhe, Ende Juli 1864.

Ueber einige Umwandlungen der künstlich dargestellten Capronsäure;

von *A. Rossi* *).

Nachdem eine gründlichere Untersuchung der Säuren, welche durch die Einwirkung von Aetzkali auf Cyanbenzyl und Cyancymyl entstehen, gezeigt hat, dafs diese Säuren nach ihren besonderen Eigenschaften und nach den noch aufserordentlicheren ihrer Derivate nicht als die wahren Homologe der Benzoësäure und der Cuminsäure betrachtet werden können, wie man diefs zuerst unter ausschliefslicher Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung glaubte : kam mir der Gedanke, dafs auch die aus den Cyanwasserstoffsäure-Aetherarten der gewöhnlichen Alkohole, die den aromatischen Alkoholen so ähnlich sind, erhaltenen Säuren dieselbe Eigenthümlichkeit bieten möchten, so dafs das von Dumas, Malaguti und Leblanc formulirte Gesetz bezüglich der Cyanverbindungen der Alkoholradicale ungenau wäre.

Um diese wichtige Frage experimental zu entscheiden, habe ich die künstlich aus Cyanamyl dargestellte Capron-

---

*) Il nuovo Cimento XVIII, 39.

säure unter diesem Gesichtspunkt untersucht. Ich beschreibe in dem Folgenden die Versuche, welche ich in dieser Richtung ausgeführt habe.

Aus Amylalkohol, welcher durch wiederholte fractionirte Destillationen gereinigt war, bei 131° siedete und keine Einwirkung auf das polarisirte Licht besafs, wurde zunächst die Chlorverbindung dargestellt, und zwar nach dem von Balard angegebenen Verfahren durch wiederholte Destillation eines Gemisches von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Amylalkohol. Das auf diese Art erhaltene Chloramyl siedete bei 98°. — Dann habe ich aus dieser Verbindung durch Behandlung derselben mit Cyankalium Cyanamyl dargestellt. Ich fand es sehr vortheilhaft, diese Einwirkung in geschlossenen Gefäfsen vor sich gehen zu lassen. Das Chloramyl wurde in dem 5- bis 6fachen Volum 85grädigen Alkohols gelöst, dann diese Lösung mit überschüssigem reinem Cyankalium in kleine Kolben eingeschmolzen, und letztere bis zur Vollendung der Einwirkung im Wasserbad erhitzt. Aus dem filtrirten Inhalt der Kolben wurde der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das Cyanamyl schied sich als eine aufschwimmende braune ölige Substanz aus; es war nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen mittelst geschmolzenen Chlorcalciums und Destilliren eine ganz klare, bei 154° siedende Flüssigkeit. — Das auf diese Art dargestellte Cyanamyl liefs ich längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung sieden, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte; nachdem aus der alkoholischen Lösung der Alkohol abdestillirt und sie dann mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt worden war, schied sich die Capronsäure als ein Oel oben auf der Flüssigkeit ab. Diese Säure war nach dem Waschen mit Wasser, Entwässern mittelst Chlorcalcium und Reinigen durch wiederholte Rectificationen eine ganz klare Flüssigkeit von eigenthümlichem,

sich dem des Schweifses nähernden Geruch, welche constant bei 195° siedete (der Barometerstand war 746mm; das Thermometer befand sich im Dampf der Flüssigkeit).

Nach Piria's Verfahren habe ich die auf angegebene Weise dargestellte Capronsäure in das entsprechende Aldehyd umgewandelt, welches wie ich glaube noch nicht im reinen Zustande dargestellt, sondern nur von Brazier und Gossleth*) als eines der bei der trockenen Destillation des capronsauren Baryts auftretenden öligen Producte vermuthet worden war. Ich habe ein inniges Gemische von capronsaurem und ameisensaurem Kalk rasch und in kleinen Portionen destillirt und eine reichliche Menge einer ölartigen Substanz erhalten, welche bei dem Schütteln mit einer warmen concentrirten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron gröfstentheils in eine Verbindung einging, die sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallinisch ausschied. Diese Verbindung bildet nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und dem Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol schöne glänzende, fettig anzufühlende Blättchen, welche schwach aromatisch und zugleich nach schwefliger Säure riechen, in kaltem Wasser ziemlich löslich und auch in siedendem Wasser ohne merkliche Zersetzung löslich sind. Sie lösen sich wenig in kaltem, etwas reichlicher in heifsem Alkohol. — Die mit diesem Körper angestellten Analysen gaben mir nicht so übereinstimmende Resultate, dafs sich daraus die Formel hätte ableiten lassen, aber es ist kein Zweifel, dafs er die Verbindung von Capronylaldehyd mit saurem schwefligsaurem Natron ist. In der That scheidet sich, wenn man ihn in warmem Wasser löst und der Flüssigkeit eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zufügt, eine Substanz in öligen Tropfen aus, die bei ruhi-

*) Diese Annalen LXXV, 256.

gem Stehen an der Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigen. Diese Substanz ist, nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen mittelst Chlorcalcium und Destilliren, eine ganz klare, durchdringend aber eher angenehm aromatisch riechende ätherische Flüssigkeit, die nach allen Verhältnissen in Alkohol, in Aether und in krystallisirbarer Essigsäure, sehr wenig in Wasser löslich ist. Sie siedet, bei 743^{mm} Barometerstand, bei 121°. Ihre Zusammensetzung ist die des Capronylaldehyds $C_6H_{12}O$:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	72,0	71,8	71,9
Wasserstoff	12,0	11,9	12,0
Sauerstoff	16,0	—	—
	100,0.		

Diese Substanz, welche also wirklich die Zusammensetzung des Capronylaldehyds hat, besitzt auch alle die Eigenschaften, welche einem wahren Aldehyd zukommen. In der That bildet sie, wie alle Aldehyde, mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung, reducirt sie ammoniakalisches salpetersaures Silber, und absorbirt sie den Sauerstoff der Luft unter Umwandlung in die entsprechende Säure.

Die Identität der aus dem Cyanamyl erhaltenen Capronsäure mit der bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds entstehenden ist durch die Elementaranalyse und durch eine sorgsame Vergleichung der beiden in so verschiedener Weise erhaltenen Säuren dargethan worden. Um das Capronylaldehyd zu oxydiren und die entstehende Säure zu gewinnen habe ich Silberoxydhydrat angewendet; ich habe das in dieser Art entstandene Silbersalz mit Aetzkali zersetzt und dann die Capronsäure aus dem Kalisalz in der bereits angegebenen Weise abgeschieden. Die in dieser Art erhaltene Capronsäure siedet, wie die aus Cyanamyl erhaltene, bei 195°, besitzt denselben Geruch und die anderen Eigen-

schaften. Das Silbersalz ergab eine der Formel $G_6H_{11}AgO_2$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	32,29	32,17
Wasserstoff	4,93	5,04
Silber	48,43	48,23
Sauerstoff	14,35	—
	100,00.	

Das Capronylaldehyd wird durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand, nach Wurtz' Verfahren, wie die anderen Aldehyde zum entsprechenden Alkohol umgewandelt. Um diese wichtige Umwandlung zu bewirken, habe ich das Capronylaldehyd in concentrirter Essigsäure gelöst und darauf Natriumamalgam einwirken lassen, bis der characteristische Geruch des Aldehyds fast ganz verschwunden war. Dann wurde Wasser zu dem Gemische gesetzt, das entstandene ölartige Product abgenommen, und dieses zuerst mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, dann mit Kalihydrat digerirt und destillirt. Ich erhielt auf diese Weise eine ölartige farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welcher sich dem des Amylalkohols nähert aber weniger unangenehm ist; der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt gegen 150°. Ihre Zusammensetzung ergab sich der Formel $G_6H_{14}O$ entsprechend :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	70,59	70,52
Wasserstoff	13,72	13,68
Sauerstoff	15,69	—
	100,00.	

Die Identität dieser Flüssigkeit mit dem Caproylalkohol, welcher von Faget entdeckt und in neuerer Zeit von Pelouze und Cahours *) untersucht worden ist, fand Bestä-

*) Compt. rend. LIV, 1245 u. LVI, 505 (diese Annalen CXXIV, 289 u. CXXVII, 190).

tigung in der Darstellung einiger der wichtigsten von diesem Alkohol sich ableitenden Verbindungen. Bei dem Mischen mit concentrirter Schwefelsäure löst die von mir erhaltene Flüssigkeit sich unter Temperaturerhöhung; wenn nach dem Verdünnen des Productes mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft wird, krystallisirt ein weifses Salz aus, welches Nichts Anderes als caproylschwefelsaurer Baryt ist. Derselbe Caproylalkohol giebt, mit rauchender Salzsäure in Röhren eingeschmolzen im Wasserbad erwärmt, Chlorcaproyl als eine sehr leicht bewegliche, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

Wird das in dieser Art dargestellte Chlorcaproyl mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit in geschlossener Röhre erhitzt, so entsteht das von Pelouze und Cahours in neuerer Zeit entdeckte chlorwasserstoffsaure Caproylamin. Das Platindoppelsalz des Caproylamins ist wenig löslich in Wasser; es löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung es bei dem Erkalten derselben in schönen glänzenden goldgelben Schuppen krystallisirt. Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes wird durch die Formel $\Theta_6H_{16}NCl, PtCl_2$ ausgedrückt :

	berechnet	gefunden
Platin	31,97	31,95.

Es geht also aus den hier dargelegten Thatsachen hervor, dafs die durch Einwirkung von Aetzkali auf die Cyanverbindungen der Radicale der gewöhnlichen Alkohole entstehenden Säuren wirklich identisch sind mit denjenigen, welche direct durch die Oxydation der entsprechenden Alkohole entstehen, und es bleibt somit das Gesetz bezüglich der Cyanverbindungen der Alkoholradicale, beschränkt auf die gewöhnlichen Alkohole, bestehen und es ist damit ein einfaches Verfahren gegeben, aus einer Reihe zu der nächst höheren überzugehen. Es bleibt noch die sonderbare Anomalie

zu erklären, welche die Cyanverbindungen der Radicale der aromatischen Alkohole zeigen, für welche sich doch im Uebrigen bis jetzt die vollständigste Analogie mit der anderen Klasse von Alkoholen ergeben hat.

Ueber das Butyrylaldehyd und das Propionylaldehyd;

von *C. A. Michaelson* *).

Piria **) und Limpricht ***) haben ein allgemeines Verfahren angegeben, eine Säure in das entsprechende Aldehyd umzuwandeln. Sie haben gefunden, dafs bei der Destillation eines Gemenges von ameisensaurem Kalk mit dem Kalksalz der Säure das der letzteren entsprechende Aldehyd gebildet wird. Piria hat auf diese Art aus zimmtsaurem und ameisensaurem Kalk Cinnamylwasserstoff, aus benzoësaurem Kalk Benzoylwasserstoff und aus Anissäure Anisylwasserstoff erhalten. Limpricht hat gezeigt, dafs die fetten Säuren sich in ähnlicher Weise verhalten. Ameisensaurer und essigsaurer Kalk geben gewöhnliches Aldehyd, und nach demselben Verfahren wurde aus Valeriansäure Valerylaldehyd erhalten.

Es liefs sich hiernach erwarten, dafs man durch trockene Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und buttersaurem Kalk Butyrylaldehyd erhalten könne. Diefs ist

*) Compt. rend. LIX, 388.

**) Diese Annalen C, 104.

***) Daselbst XCVII, 368.

auch in der That der Fall; aber der Versuch hat ergeben, dafs sich zugleich Propionylaldehyd bildet.

Ein Gemenge von ameisensaurem und buttersaurem Kalk wurde in Wasser gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft. Das trockene Gemenge wurde in kleine Retorten gebracht, die mit einem Abkühlungsapparat in Verbindung standen. Bei ziemlich niedriger Temperatur begann schon eine Flüssigkeit überzugehen; die Temperatur wurde sehr langsam bis zur Rothglühhitze gesteigert; zu diesem Zeitpunkt hörte die Destillation auf. Es entwickelt sich während der Operation viel Gas. Das aufgesammelte Product, mit Bleioxyd behandelt um die Säuren zu binden und mit Chlorcalcium in Berührung gelassen, begann bei 62° zu sieden, und etwa zwei Dritttheile des Productes waren bei 90° noch in der Retorte rückständig.

Propionylaldehyd $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_5O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}$. — Die bei der ersten Destillation zwischen 62 und 70° übergegangene Flüssigkeit wurde wiederholten Rectificationen unterworfen. Es wurde auf diese Art eine Flüssigkeit isolirt, die zwischen 54 und 63° überdestillirte, und welche bei der Analyse 62,34 pC. Kohlenstoff und 10,68 Wasserstoff ergab; nach der Formel C_3H_6O berechnen sich 62,07 pC. Kohlenstoff und 10,37 Wasserstoff. Die Analyse fand eine Bestätigung in der, nach Gay-Lussac's Verfahren ausgeführten Bestimmung der Dampfdichte; die gefundene Dampfdichte ist 2,03, welche Zahl sich nicht bemerklich von der für die theoretische Dampfdichte sich berechnenden, 2,01, entfernt.

Diese Bestimmungen würden nicht hinreichen, das auf die angegebene Art erhaltene Product von dem Aceton zu unterscheiden, welches dem Propionylaldehyd nach seiner Bildungsweise und nach seinen Eigenschaften nahe steht, da

diese beiden Körper isomer sind und nahezu denselben Siedepunkt haben.

Um einen characteristischen Unterschied festzustellen, habe ich das Aldehyd mit frisch gefälltem Silberoxyd und einer kleinen Menge Wasser in einer Röhre zusammengebracht, die vor der Lampe geschlossen wurde. Das Gemisch erhitzte sich etwas, und die Wandung der Röhre überzog sich mit einem glänzenden Spiegel von metallischem Silber. Nach dem Erhitzen der Röhre im Wasserbad habe ich den Inhalt derselben mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Die Analyse ergab, dafs das so erhaltene Salz propionsaures Silber war; gefunden wurden 59,48 pC. Silber, während sich 59,66 berechnen. Die Einwirkung des Silberoxyds auf das Aldehyd läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$2\,\Theta_3H_6\Theta + 3\,Ag_2\Theta = 2\,\Theta_3H_5Ag\Theta_2 + H_2\Theta + 4\,Ag.$$

Das Propionylaldehyd ist löslich in Wasser und nimmt an der Luft rasch eine saure Reaction an. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0{,}8284$.

Ich habe auch eine kleine Menge einer Flüssigkeit aufgesammelt, die bei der Destillation zwischen 48 und 53° überging und deren Analyse weniger Kohlenstoff ergab, als der Formel des Propionylaldehyds entspricht. Aber die Menge dieser Substanz war für eine genauere Untersuchung derselben nicht hinreichend.

Butyrylaldehyd $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta \\ H\end{matrix}\right\}$. — Alle die bei den vorhergehenden Destillationen erhaltenen Flüssigkeiten, die zwischen 65 und 90° übergegangen waren, wurden nochmals mit Bleioxyd behandelt. Nach mehreren Rectificationen ging der gröfsere Theil zwischen 73 und 77° über. Die Analyse der zwischen diesen Temperaturgrenzen aufgesammelten Portion ergab 66,36 pC. C und 11,05 H; nach der Formel

G_4H_8O berechnen sich 66,66 pC. C und 11,11 H. Auch diese Formel wurde durch eine Bestimmung der Dampfdichte bestätigt. Der Versuch ergab hierfür 2,53; die theoretische Dampfdichte ist = 2,49.

Das Butyrylaldehyd ist nicht sehr löslich in Wasser, bei Weitem weniger als das Propionylaldehyd. Es wandelt sich an der Luft rasch zu Buttersäure um. Das specifische Gewicht ist bei 0° = 0,8341.

Die trockene Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk giebt also Propionyl- und Butyrylaldehyd.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Ueber das Verhältnifs des Albumins zum Caseïn;

von Prof. *Schwarzenbach* in Bern.

Als ich vor sieben Jahren zum ersten Male auf die Verwendbarkeit des Kaliumplatincyanürs als Reagens in der organischen Chemie aufmerksam machte *), hatte ich dieselbe allerdings nur im Betreffe der eigentlichen Alkaloïde studirt, und die im Jahre 1859 beschriebenen Verbindungen des Chinins, Strychnins und Morphiums bewiesen sowohl durch die eigenthümlichen und leicht erkennbaren Formverhältnisse der neuen Körper, als besonders durch die Leichtigkeit, mit welcher dieselben analysirt und ihr Platingehalt zur Controle

*) Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. VI, S. 422.

der Mischungsgewichte benutzt werden konnte, die Brauchbarkeit des Gmelin'schen Salzes als Reagens auf organische Basen*). Ich habe seither meine Studien über diesen Körper vielfältig erweitert und sehe mich endlich veranlafst, auf's Neue und in einer anderen Richtung auf denselben aufmerksam zu machen, in welcher er meiner Ueberzeugung nach eine ganz besondere Rolle zu spielen berufen ist, nämlich im Studium der eiweifsartigen Substanzen.

Bekanntlich werden die Proteïnkörper aus sauren Lösungen sowohl durch gelbes als durch rothes Blutlaugensalz gefällt, ersteres Salz ist sogar bereits im Jahre 1859 durch Bödeker zur volumetrischen Bestimmung des Albumins und Syntonins empfohlen worden**); es war daher zu erwarten, dafs ähnliche Reactionen auch mit den Platin-Doppelcyanüren erfolgen werden, und zu hoffen, dafs diese Verbindungen ähnliche Vortheile wie diejenigen der Alkaloïde darbieten würden.

Diese Hoffnung hat sich durch die Experimente bestätigt, wie aus dem Folgenden, wo ich die speciellen Verhältnisse nur zweier Körper näher beschreiben will, hervorgehen wird.

Die schwach alkalisch reagirenden Lösungen der Proteïnkörper werden durch Kaliumplatincyanür nicht getrübt, dagegen erfolgt durch nachheriges Ansäuern des Gemisches mit Essigsäure, oder bei Anwendung des Reagens in eine bereits saure Lösung, augenblicklich eine reichliche Fällung. Die entstehenden Niederschläge sind schneeweifs und in etwas concentrirten Lösungen so copiös, dafs die ganze Flüssigkeit in eine gallertartige Masse verwandelt erscheint. Nach kurzer Zeit verdichten sie sich jedoch und trennen sich freiwillig von der Flüssigkeit, entweder in Flockenform,

---

*) Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. VIII, S. 518.

**) Diese Annalen CXI, 195.

oder als zusammenhängende Coagula; in beiden Fällen sehr leicht bis zum Verschwinden der sauren Reaction und der Entfernung jedes Salzgehaltes auswaschbar. Die Niederschläge sind im Ueberschusse des Fällungsmittels ziemlich leicht und vollständig löslich, worauf bei allfälligen quantitativen Bestimmungen in Form dieser Platinverbindungen zu achten ist; durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht zersetzt. Nach dem Auswaschen findet man auf dem Filtrum eine weifse käsige Masse, welche am Besten in diesem Zustande abgenommen wird, da eine spätere Trennung von dem Papier viel gröfsere Schwierigkeiten darbietet. Durch nachfolgendes Trocknen nämlich wird der weifse undurchsichtige Körper zunächst durchscheinend und traganthähnlich, endlich vollkommen durchsichtig und glasartig, haftet aber nach dieser Veränderung so fest dem Papiere an, dafs er nicht mehr ohne Verlust davon abgetrennt werden kann. Die citirte Veränderung erfolgt unabhängig von der Art des Trocknens, d. h. gleichförmig, ob der Wasserverlust an der Luft, über Schwefelsäure oder in höherer Temperatur, welche bis 120° C. gesteigert werden darf, erfolgt sei. Von dieser Erwärmung scheint nur der Fibrinniederschlag ausgeschlossen zu sein, indem die ursprünglich ganz weifse Verbindung schon im Wasserbade eine bräunliche Färbung annimmt, in allen übrigen Eigenschaften dagegen mit den anderen Platinproteïden übereinstimmt. Unter den letzteren ist besonders der Umstand hervorzuheben, dafs diese Körper alle durch das Trocknen hart und aufserordentlich spröde werden, so dafs man sie sehr leicht zunächst zu einem glänzenden, quarzartigen, dann aber zu staubfeinem Pulver zerreiben kann, wobei man jedoch durch das Wegspringen kleinerer Fragmente, wenigstens in offenen Gefäfsen, beträchtliche Verluste erleidet. Das feine Pulver ist dann,

einige Hygroscopicität abgerechnet, vollkommen unveränderlich an der Luft. Ich halte diesen Umstand für sehr wichtig, indem diese Verbindungen vielleicht die einzigen sind, in welchen die Proteïnkörper in vollkommen salzfreiem Zustande in so aufserordentlich fein pulverigen Zustand gebracht werden können, in welchem sie ohne Schwierigkeit bis zu constantem Gewichte zu trocknen und anderen chemischen Einflüssen zu unterwerfen sind.

Erhitzt man die in angegebener Weise erhaltenen Platinverbindungen an der Luft, so bräunen sie sich zunächst, stofsen dann nach Blausäure riechende, später den bekannten Horngeruch verbreitende Dämpfe aus, entzünden sich und hinterlassen bei fortgesetztem Glühen ganz reinen Platinschwamm. Wenn der Niederschlag auf dem Filtrum hinreichend ausgewaschen war, so wird man niemals finden, dafs der wässerige Auszug dieses Platins die geringste alkalische Reaction, oder eine Trübung mit Silber- oder Barytsalz zeigt, woraus sich wohl mit Sicherheit ergiebt, dafs derselbe vollkommen frei von Alkalien und deren Salzen war, so dafs die einfachst mögliche Manipulation hier sogleich und ohne alle Gefahr einer Täuschung zu einem Rückstande führt, dessen Quantität direct zur Berechnung der Mischungsgewichte verwerthbar ist. Es wird sich diefs aus dem Folgenden ergeben, doch mag sogleich noch bemerkt werden, dafs wenn man aus dem gefundenen Procentgehalte an Platin nach bekannter Proportion das Mischungsgewicht der Proteïnsubstanz ausrechnet, noch 53 von der gewonnenen Zahl für 2 Cy + H abzuziehen ist.

Constatiren wir nun die vorstehenden Angaben an Albumin und Caseïn, so werden sich höchst interessante Beziehungen zwischen beiden Substanzen ergeben.

I. *Albumin.*

Hühnereiweifs wurde mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt und nach der Zerreifsung der Membranen durch Schlagen filtrirt. Säuert man nun durch concentrirte Essigsäure schwach an, so entsteht meist noch eine geringe Trübung, von welcher noch einmal abzufiltriren ist. Die deutlich saure Lösung mit Kaliumplatincyanür vorsichtig gefällt bildet eine kleisterartige Masse, aus welcher sich nach kurzer Zeit die weifse Platinverbindung absetzt. Diese auf dem Filtrum bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen und getrocknet, zersetzt sich in der Glühhitze leicht bis zur Hinterlassung des Platinschwammes (Unterschied vom Caseïn). Die quantitative Ermittelung des Procentgehaltes an Platinmetall ergab folgende Resultate :

1) 0,451 Grm. Substanz hinterliefs 0,025 = 5,54 pC. Pt.
2) 0,3554 „ „ „ 0,0217 „ 6,10 „ „
(Das Platin erwies sich als noch etwas kohlehaltig.)
3) 0,9872 Grm. Substanz hinterliefs 0,055 = 5,57 pC. Pt.
4) 0,3625 „ „ „ 0,0202 „ 5,57 „ „

In einer früheren Abhandlung hatte Lieberkühn *) für das Mischungsgewicht des Eiweifses aus den Silber- und Zinkverbindungen die Zahl 1612 abgeleitet, welche von Bödeker bei seinen Berechnungen für die volumetrische Bestimmung des Albumins durch Blutlaugensalz (a. a. O. S. 199) zu Grunde gelegt wurde; nehmen wir diese Zahl zunächst auch einen Augenblick an und rechnen mit Hülfe derselben den Platingehalt aus, welchen die Verbindung mit Berücksichtigung von 2 Cy + H führen müfste, so ergiebt sich derselbe zu 5,59 pC.; ich hoffe also, dafs die vorstehenden gefundenen Zahlen als hinreichend mit den berechneten übereinstimmend gefunden werden, um in diesen

*) Pogg. Annalen LXXXVI.

Resultaten eine neue vollständige Bestätigung der Lieberkühn'schen Arbeit erblicken zu lassen.

II. *Caseïn.*

Der in einer Caseïnlösung unter denselben Umständen wie mit Eiweifs erhaltene Niederschlag unterscheidet sich von ersterem in der Form schon meist dadurch, dafs er sich nicht in flockigen Massen absetzt, sondern allmälig von der Oberfläche der Flüssigkeit und den Wänden des Gefäfses zurückzieht und endlich als ein compactes Coagulum in Mitte des Gefäfses sitzt. Er ist übrigens eben so leicht auszuwaschen und zu trocknen wie der vorige. In der Glühhitze unterscheidet er sich wieder von jenem durch die Schwierigkeit, mit welcher seine vollständige Verbrennung erfolgt. Es scheint eine theilweise Schmelzung in der Masse einzutreten, welche deren vollständige Verbrennung verhindert, so dafs man sich, um zum Ziele zu gelangen, genöthigt sieht, nach einer bestimmten Zeit erkalten zu lassen und den Rückstand zu zertheilen. Immer bleibt das rückständige Platin auffallend compact, ohne dafs jedoch Auszüge aus demselben irgend einen fremden Körper nachweisen liefsen. Das Metall ist ganz rein. Als Procentgehalt an Platin wurden folgende Zahlen ermittelt :

1) 0,358 Grm. hinterliefsen 0,040 = 11,173 pC. Pt.
2) 0,520 „ „ 0,05 „ 11,346 „ „

Einmal zu dem sicherlich merkwürdigen Resultate gelangt, dafs der Procentgehalt an Platin in der Eiweifsverbindung sich zu demjenigen in der Caseïnverbindung genau verhält wie 1 : 2, fand ich darin die dringende Aufforderung, dieses Verhältnifs durch eine grofse Zahl von Untersuchungen aufser Zweifel zu stellen, und durch Erweiterung der Analysen die Relation der Mischungsgewichte beider Proteïnkörper zu ermitteln.

In dieser letzteren Beziehung erschienen nun ganz besonders Schwefelbestimmungen geeignet, Anhaltspunkte zu verschaffen, und obschon deren für beide Substanzen sehr viele ausgeführt worden sind, wollte ich doch nicht versäumen, sie an diesen neuen Combinationen zu wiederholen, um so mehr, als dadurch zugleich in Erfahrung gebracht werden konnte, ob dieselben sich auch hierzu eignen. Die feingepulverte trockene Substanz in das schmelzende Gemisch von Kali und Salpeter eingetragen zersetzt sich in beiden Fällen sehr leicht; doch mufs man nicht erwarten, die Salzmasse wieder ganz weifs werden zu sehen, da sie durch fein zertheiltes Platin stets grau bleiben wird. Aus der Gegenwart des letzteren erwächst für diese Schwefelbestimmungen nur die kleine Complication, nach der Auflösung in Wasser und Ansäuerung von demselben zuerst abfiltriren zu müssen, was übrigens kaum Erwähnung verdient; nach dieser Manipulation ist das Verfahren das gewöhnliche. Ich mufs nun von vorneherein gestehen, dafs ich den Schwefelgehalt beider Substanzen immer etwas höher gefunden habe, als derselbe angegeben wird, und zwar sicher nicht in Folge des angewandten Verfahrens; denn erstens habe ich eine zu grofse Zahl von Analysen ausgeführt, und zweitens den schwefelsauren Baryt immer so sorgfältig mit Wasser und Säure behandelt, dafs Irrthümer nicht mehr möglich waren.

Die geringste Zahl, die ich nun für den Schwefel im Eiweifs (Hühnereiweifs) gefunden habe, war 1,85 pC., auch wurde diese nur wenige Male erhalten, eine grofse Mehrzahl der Resultate erwies 2,1, 2,2 pC. Ganz entsprechend verhielt sich das Caseïn, bei welchem als Minimum 0,9, gewöhnlich aber 1,1 pC. gefunden wurde.

Ich kann diese Resultate von keinem anderen Umstande ableiten, als dafs alle bisherigen Methoden zur Reinigung der Proteïnkörper Behufs der Elementaranalyse einen Verlust in

deren Schwefelgehalt mit sich geführt haben. Dem sei übrigens wie ihm wolle, übereinstimmend war der Befund, *dafs der procentische Schwefelgehalt des Caseïns die Hälfte von demjenigen des Albumins betrug.*

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs der Schwefelgehalt nicht auf die ganzen Verbindungen, sondern nur auf die in denselben enthaltenen Proteïnsubstanzen ausgerechnet wurde.

Um nun zu der Frage von den Mischungsgewichten des Albumins und Caseïns zurückzukehren, mufs zunächst zur Berücksichtigung empfohlen werden, dafs geringe Variationen im Platingehalte grofse Differenzen in den für die Aequivalente berechneten Zahlen bedingen; so ergiebt z. B. der Werth 5,57 pC. Pt die Zahl 1618, welche so sehr mit der von Lieberkühn angegebenen (1612) übereinstimmt, dafs auf experimentellem Wege, wie ich glaube, keine gröfsere Genauigkeit erlangt werden kann. Würde dagegen der Gehalt der Analyse Nr. 2, nämlich 6,1 pC., der Rechnung zu Grunde gelegt, so erhielte man die Zahl 1465, also eine bedeutend niedrigere.

Für das Caseïn ergiebt sich aus dem Platingehalte 11,173 pC. die Zahl 731; gesetzt nun es wäre 1465 für Eiweifs der häufigere Befund gewesen, so wäre das Mischungsgewicht des Caseïns so genau die Hälfte von demjenigen des Albumins, dafs gewifs die Analyse nie übereinstimmendere Ergebnisse liefern könnte.

Natürlich darf ich mir kleine Correctionen der *gefundenen* Zahlen zu Gunsten des nachher auszusprechenden Satzes nun nicht erlauben; doch bin ich fest überzeugt, dafs eine noch gröfsere Zahl von Analysen, als ich ausgeführt habe, das Verhältnifs erweisen wird. Ein Experiment ist aber in der Sache wohl nicht nur erlaubt, sondern sogar gerechtfertigt, nämlich dasjenige, die *gefundenen Procentzahlen* durch die vorerst

muthmafslichen Mischungsgewichte zu dividiren, um die Verhältnisse der näheren Bestandtheile zu constatiren; es ergiebt sich Folgendes :

	Eiweifs 1612					Caseïn 806			
Pt	98,7	5,590	0,6	1		98,7	11,18	0,10	1
Cy + HCy	53	3,005	0,56	1		53	5,43	0,11	1
Eiweifs	1612	91,415	0,56	1	Caseïn	806	83,89	0,10	1.

Es resultirt hier eine so überraschende Uebereinstimmung der Verhältnisse mit der Annahme, dafs ich, gestützt auf den Umstand, dafs die Caseïnverbindung den doppelten Procentgehalt an Platin und das Caseïn den halben Schwefelgehalt vom Eiweifs führt, keinen Anstand nehme, auszusprechen, *dafs das Caseïn das halbe Mischungsgewicht des Albumins besitzt*, und die Secretion des Caseïns nur darauf beruht, dafs das Eiweifsmolecul während seines Durchtrittes durch die Membran in zwei gleichwerthige Hälften gespalten wird.

Ich erlaube mir diesen Ausspruch ungeachtet der kleinen Differenzen, welche noch zwischen den analytischen Resultaten und der Annahme bestehen, indem ich, wie oben gesagt, die Ueberzeugung habe, dafs vielfache Wiederholung der Analysen jene noch ausgleichen wird.

Schliefslich mag noch erwähnt werden, dafs auch die übrigen Proteïnkörper und selbst ihre s. g. Derivate mit Hülfe des Kaliumplatincyanürs studirt werden können. Merkwürdig ist z. B., dafs die dicke Fällung, welche in einer angesäuerten Lösung von Knochenleim erfolgt, sich zu einer zähen, fadenziehenden Flüssigkeit ansammelt und in diesem Zustande verbleibt. Diese Flüssigkeit bläht sich während der Verbrennung sehr stark auf, wie das Quecksilberrhodanür, und hinterläfst ebenfalls reines Platin.

Referate über weitere Untersuchungen werde ich in Bälde zu machen im Stande sein.

Bern, August 1864.

Ueber künstliche Darstellung des Anatases, des Brookits und des Rutils;

von *P. Hautefeuille* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) ein Verfahren zur Darstellung von Krystallen auf trockenem Wege mitgetheilt, nach welchem ich den Rutil und den Brookit künstlich erhalten konnte. Das Verfahren besteht im Princip darin, die Titansäure für sich oder mit Kieselsäure gemengt in der Fluorverbindung eines Alkalimetalls oder in Fluorcalcium zu lösen und die Lösung der Einwirkung eines Stromes von Chlorwasserstoffgas zu unterwerfen. Ich habe gedacht, dafs das Verfahren in der Art vervollkommnet werden könne, dafs man Wasserdampf direct auf gasförmiges Fluortitan in einer reducirenden oder oxydirenden Atmosphäre einwirken lasse. Die in dieser Richtung angestellten Versuche gestatteten mir, den Trimorphismus der Titansäure durch die künstliche Darstellung des Rutils, des Brookits und des Anatases darzuthun und zu untersuchen. Ich will in dieser Mittheilung die Eigenschaften und die Darstellung dieser drei Substanzen beschreiben.

Anatas. — Das Fluortitan wird durch eine Platinröhre etwa in die Mitte der Länge einer zweiten Platinröhre geleitet, in welche man ein feuchtes Gas eintreten läfst. Die Röhre wird da, wo das Fluortitan sich mit dem Wasserdampf mischt, bis etwas unterhalb der Verflüchtigungstemperatur des Cadmiums erhitzt. Die bei dieser Temperatur in einer Atmosphäre von Fluorwasserstoffsäure gebildete Titansäure

---

*) Compt. rend. LIX, 188.

**) Diese Annalen CXXIX, 215.

zeigt sich in bestimmbaren, durch ihren Glanz ausgezeichneten Krystallen. Die vorherrschende Form an diesen Krystallen ist das Octaëder *b'* des natürlich vorkommenden Anatases; einige Krystalle zeigen an den Enden die Basis *p* der Grundform und erscheinen als quadratische Tafeln. Die Neigung von *b'* zu *b'* ist in den Endkanten = 97°40' und in den Seitenkanten = 136°30', wie bei dem natürlich vorkommenden Anatas. Das specifische Gewicht der künstlich dargestellten Krystalle schwankt, wie das der natürlich vorkommenden, zwischen 3,7 und 3,9.

Die Färbungen des künstlich dargestellten Anatases sind verschiedenartig. Wirkt Fluortitan auf feuchte Luft bei Dunkelrothglühhitze ein, so entsteht farbloser Anatas, während schwach feuchtes Wasserstoffgas violettblaue und mit Wasserdampf gesättigtes Wasserstoffgas, bei 50°, schön indigoblaue Krystalle giebt.

Die violette Färbung der Anatas-Krystalle beruht auf dem Gehalt an einer kleinen Menge einer purpurrothen Fluorverbindung, die im reinen Zustand in Wasser löslich ist und die man mit grofser Leichtigkeit in der Art erhält, dafs man mit Chlorwasserstoffgas gemischtes Wasserstoffgas über Fluortitankalium leitet, welches in einem Platinapparat erhitzt wird *). Die directe Bestimmung des Fluors zeigt, dafs diese Verbindung das Anderthalbfach-Fluortitan ist. Das gasförmige Fluortitan kann in dem Apparate, welcher zu der

*) Der Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zum Wasserstoff hat zum Zweck, dafs die Fluorverbindung des Alkalimetalls, welche mit dem Anderthalbfach-Fluortitan eine farblose und wenig beständige Verbindung bildet, zur Chlorverbindung umgewandelt wird. Diese Reduction des Fluortitans geht bei der Schmelztemperatur des Chlorkaliums vollständig vor sich; das Fluoruran erleidet unter denselben Umständen eine Reduction, auf welche ich später zurückkommen werde.

künstlichen Darstellung des Anatases dient, in der Nähe von den Stellen, wo die Mischung mit dem etwas feuchten Wasserstoffgas vor sich geht, theilweise zu Anderthalbfach-Fluortitan werden. Dieses nothwendig unreine Reductionsproduct ist violett, amorph, unlöslich in Wasser, und giebt bei dem Erhitzen an der Luft reichliche Dämpfe von Fluortitan; es ist die Substanz, welche in Mischung mit dem blauen Titanoxyd meine Krystalle violettblau färbt.

Brookit. — Zahlreiche Versuche haben mich constatiren lassen, dafs die Titansäure bei Gegenwart von Fluorwasserstoff in der Form des Brookits krystallisirt, wenn die Temperatur, bei welcher die Krystalle sich bilden, zwischen der Verflüchtigungstemperatur des Cadmiums und der des Zinks liegt. Die innerhalb dieser Temperaturgrenzen erhaltenen Krystalle sind rhombische Prismen von gleicher Form wie die des natürlich vorkommenden Brookits. Diefs geht aus der folgenden Vergleichung der Winkel hervor, wie sie von den Mineralogen angegeben werden und wie ich sie gemessen habe :

	Dana	Delafosse	Gefunden
M : M	100°	99°50′	99°45′ bis 99°54′
M : *e*	134°		134°.

Die vollständige octaëdrische Zuspitzung findet sich nur an kurzen Prismen, deren Dimensionen die zu sein scheinen, welche die Mineralogen der Grundform zuschreiben. — Das specifische Gewicht der Krystalle liegt zwischen 4,1 und 4,2. — Der künstlich dargestellte Brookit erinnert durch seine stahlgraue Farbe an den Brookit aus Arkansas, und durch das Vorherrschen der Prisma-Flächen an den Brookit vom Ural.

Rutil. — Endlich geben Fluortitan und Wasserdampf, wenn sie sich bei Hellrothglühhitze mischen, quadratische

Prismen mit octaëdrischer Zuspitzung. Das specifische Gewicht dieses nadelförmigen Rutils ist = 4,3.

Die künstliche Nachbildung der genannten drei Mineralien stellt fest, dafs die Titansäure, wie der Schwefel und wie die arsenige Säure und das Antimonoxyd, verschiedene, nicht auf einander zurückführbare Krystallformen annehmen kann, welche man nach Willkür, durch Abänderung der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, zu erhalten vermag.

Bei meinen Versuchen spielt die Fluorwasserstoffsäure dieselbe Rolle, wie die Chlorwasserstoffsäure bei den schönen Versuchen von H. Sainte-Claire Deville über die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien; sie bewirkt die Krystallisation, als vorübergehendes Auflösungsmittel für die Titansäure.

Die Chlorwasserstoffsäure, welche sich gewöhnlich so kräftig erweist, um die Oxyde krystallisiren zu lassen, aber ihre ganze Wirksamkeit erst bei sehr hoher Temperatur ausübt, läfst die Titansäure nur in der Form des Rutils krystallisiren. In der That krystallisirt die amorphe Titansäure in der Form des Rutils, wenn man sie in Chlorwasserstoffgas zum Hellrothglühen erhitzt. Die durch das Mischen von Chlortitan und Wasserdampf gebildete Titansäure krystallisirt in einem Strome eines oxydirenden Gases nur bei sehr hoher Temperatur und dann auch in der Form des Rutils. Dieser letztere Versuch verdient in seinen Einzelnheiten beschrieben zu werden.

Ich habe in eine zum Hellrothglühen erhitzte Röhre aus Irdenzeug zwei Ströme eintreten lassen : einen von Chlortitan mit Chlorwasserstoffsäure gemischt und einen von feuchter Luft. Die Mischung der beiden Gase ging an einer Stelle der Röhre vor sich, wo die Temperatur während der ganzen Dauer des Versuches nicht die einfache Rothglühhitze über-

stieg. Die Titansäure krystallisirte nur an den zum Hellroth-glühen erhitzten Stellen der Wandung der Röhre; die Zone der Röhre, wo die Gase sich mischten, zeigte keinen einzigen Krystall. Als der Versuch in derselben Weise, aber so dafs eine kleine Menge Fluorwasserstoffsäure zugegen war, angestellt wurde, ergab er eine grofse Menge von Brookit-Krystallen in der Zone, deren Temperatur zwischen der Hellroth- und der Dunkelroth-Glühhitze war.

Ich beende eben jetzt in dem Laboratorium der Normal-Schule zu Paris Versuche, welche die Rolle aufser Zweifel setzen, die die Chlorwasserstoffsäure bei der Krystallisation der Silicate und namentlich der Silico-Titanate oder Sphene spielt; sobald ich die Analysen der zahlreichen von mir erhaltenen Producte ausgeführt habe, werde ich die Verfahrungsweisen mittheilen, nach welchen sich die Sphene und einige andere, mit diesen Silicaten sich zufällig bildenden Mineralsubstanzen künstlich krystallisirt darstellen lassen.

Ueber das Erstarren des Butylens;

von *V. de Luynes* *).

Aus Erythrit dargestelltes Butylen, in eine Glasröhre eingeschmolzen und in ein Gemische aus fester Kohlensäure und Aether gestellt, blieb etwa $^{1}/_{4}$ Stunde lang unverändert flüssig; dann bildeten sich in ihm einzelne kleine weifse Nadeln, die bei dem Herausnehmen der Röhre aus dem Gemische alsbald verschwanden. Aber als das Ganze unter

*) Aus d. Bulletin de la Société chimique 1864, 166.

den Recipienten einer Luftpumpe gesetzt und die Luft ausgepumpt wurde, erstarrte das Butylen vollständig zu einer weifsen durchscheinenden, bei dem Herausnehmen aus dem Gemische sofort wieder schmelzenden Masse.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Verhalten von Benzoësäureäther und Nitrobenzoësäureäther gegen Brom;

von Privatdocent Dr. *Alexander Naumann.*

Die von Crafts*) nachgewiesene Umsetzung zwischen essigsaurem Aethyl und Brom :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \begin{matrix}Br \\ Br\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2H_5 . Br$$

versprach — unter der Voraussetzung, dafs sie für benzoësaures Aethyl in gleicher Weise verlaufe — eine interessante Anwendung auf die von Strecker**) entdeckte Azobenzoësäure. Wäre diese Säure wirklich der Benzoësäure zu vergleichen, so war durch Einwirkung von Brom auf azobenzoësaures Aethyl die Bildung von Bromazobenzoësäure, aus dieser, durch Austausch von Br gegen HΘ nach einem der üblichen Verfahren, das Entstehen der entsprechenden zweiatomigen Säure zu erwarten. Allein schon die vorstehenden Betrachtungen zu Grunde liegende Annahme, dafs

---

*) Diese Annalen CXXIX, 52.

**) Daselbst CXXIX, 134.

Benzoësäureäther gegen Brom dasselbe Verhalten zeige wie Essigsäureäther, ist durch nachstehend beschriebene Versuche nicht bestätigt worden. Dagegen haben dieselben ergeben, dafs die *Einwirkung zwischen gleichen Molecülen Brom und Benzoësäureäther* bei den angewandten Temperaturen hauptsächlich vor sich geht nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Br_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_4 . Br_2.$$

Für die angestellten Versuche wurden stets 5 Grm. Benzoësäureäther und 5,3 Grm. Brom in ein Glasrohr eingeschmolzen. Da nach eintägigem Erhitzen im Wasserbad keine lichtere Färbung des Röhreninhalts wahrgenommen werden konnte, so wurde im Oelbad erhitzt, und zwar auf verschiedene, für jeden Versuch innerhalb 10° schwankende Temperaturen. Die niederste angewandte Temperatur betrug 170°, die höchste 270°; bei letzterer hatte eine geringe Verkohlung stattgefunden. Nach zwei bis drei Stunden war freies Brom fast oder ganz vollständig verschwunden, und die Umsetzung bei den verschiedenen Temperaturen im Ganzen die gleiche. Vor dem Erkalten stellt der Röhreninhalt eine klare gelbe Flüssigkeit dar, erkaltet eine weifse, strahligkrystallisirte, von einer gelben Flüssigkeit durchdrungene Masse. Beim Oeffnen der Röhre entweicht unter schwachem Druck Bromwasserstoffsäure, die sich in Folge einer Nebenumsetzung bildet. Der Röhreninhalt wird bei 60 bis 70° vollständig flüssig. Leitet man die beim Erhitzen im Wasserbad entweichenden Gase in Wasser, so wird Bromwasserstoff absorbirt, während eine geringe Menge eines klaren bromhaltigen Oels sich absetzt. Die Lösung des Rückstandes in wasserfreiem Aether scheidet beim Verdunsten des letzteren eine nach dem Abwaschen mit, oder Umkrystallisiren aus Aether weifse, bromfreie, leicht zu dünnen glänzenden Blättchen sublimirbare Säure aus, deren Dämpfe stark zum Husten

reizen. Von einer Darstellung schmolz dieselbe zwischen 117 und 118°, von einer anderen zwischen 118 und 119°, von beiden aber nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 121°, war also, wie eine nachher folgende Analyse des Silbersalzes bestätigt, *Benzoësäure.* Die ätherische Mutterlauge enthält noch Benzoësäure, Aethylenbromid (wie nachher nachgewiesen wird), etwa unzersetzten Benzoësäureäther und geringe Mengen anderer nicht näher untersuchter Producte.

Nachdem ich mich so überzeugt hatte, dafs das Umsetzungsproduct die Säure selbst, und nicht etwa deren Anhydrid oder die Bromverbindung des Radicals enthielt, wurde ein fernerer Röhreninhalt mit heifsem Wasser behandelt. Die Masse schmilzt anfangs unter demselben und löst sich dann allmälig unter Rücklassung von wenigem schmutzigem Oel und unter Entbindung des Geruchs von Aethylenbromid auf. Die wenn nöthig filtrirte Lösung gesteht beim Erkalten durch Ausscheidung einer mit Wasserdämpfen flüchtigen, sich dabei in feinen Nadeln an kälteren Gegenständen absetzenden Säure, die nach abermaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, Pressen zwischen Fliefspapier und Trocknen über Schwefelsäure glänzend weifse Blättchen darstellte, leicht sublimirte und bei 121° schmolz. Unter einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge siedendheifsen Wassers wird die Säure flüssig. Das *Kalksalz* wird aus heifsem Wasser in weifsglänzenden, büschelförmig vereinigten flachen Krystallnadeln erhalten; es ist schmelzbar. Das *Silbersalz* scheidet sich auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der durch kohlensaures Kali neutralisirten Säure als weifser Niederschlag aus; es ist in heifsem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzend weifsen flachen Nadeln aus.

0,2445 Grm. des mit Wasser ausgewaschenen, bei 100° getrockneten Silberniederschlags lieferten beim Glühen 0,1145 Grm. Silber.

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Ag \end{matrix}\right\} O$
Silber	46,8 pC.	47,16 pC.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, dafs die fragliche Säure *Benzoësäure* ist, und sei noch bemerkt, dafs 4/5 der ganzen, dem bei einem Versuche angewandten Benzoësäureäther entsprechenden Benzoësäuremenge in reinem Zustand gewonnen wurde.

Erhitzt man das Product der Einwirkung von Brom auf Benzoësäureäther über 100° hinaus, bis die gebildete Benzoësäure stark zu sublimiren beginnt, so geht, besonders von gegen 130° an, ein unter vorgelegtem Wasser sich absetzendes Oel über, das mit Kalilauge und Wasser gewaschen den Geruch von *Aethylenbromid* zeigt und bei der Brombestimmung durch Glühen mit Aetzkalk u. s. w. folgendes Ergebnifs lieferte :

0,7745 Grm. des Oels gaben 1,544 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,6570 Grm. Brom.

	gefunden	berechnet für $C_2H_4 . Br_2$
Brom	84,8 pC.	85,11 pC.

Es ist hiermit die oben für Einwirkung von Brom auf Benzoësäureäther aufgestellte Gleichung begründet.

Die *Einwirkung zwischen gleichen Molecülen Brom und Nitrobenzoësäureäther* entspricht der seither betrachteten. Die betreffenden Versuche wurden, da bei höherer Temperatur Explosion statt hatte, im Ganzen innerhalb der Temperaturen 170 und 200° angestellt, während für jeden einzelnen Versuch die Temperatur innerhalb 10° schwankte. Das Einwirkungsproduct ist gleichfalls vor dem Erkalten eine klare gelbe Flüssigkeit, nachher eine von einer gelben Flüssigkeit durchdrungene strahlig krystallisirte Masse, die im Wasserbad grofsentheils fest bleibt. Durch Krystallisiren aus Aether

wurde eine bromfreie Säure erhalten, die nach Pressen zwischen Fliefspapier und längerem Stehen über Schwefelsäure (wodurch ein die Augen angreifender Körper entfernt wurde) erst über 136° und nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zwischen 141 und 142° schmolz. Diefs stimmt zwar nicht mit dem seit Mulder zu 127° angenommenen Schmelzpunkt der *Nitrobenzoësäure*, ich werde aber nachher nachweisen, dafs dieser um 14° zu niedrig ist. Die Säure sublimirt leicht und schmilzt, auch nach Reinigung durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heifser wässeriger Lösung, unter einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge heifsen Wassers. Aus der ätherischen Mutterlauge setzten sich bei fernerem Verdunsten wasserhelle Tafeln von Nitrobenzoësäure ab. Das *Kalisalz*, durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt theilweise aus der heifsen wässerigen Lösung in feinen Nadeln. Das *Silbersalz* wird aus der Lösung des vorhergehenden durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd als weifser Niederschlag erzeugt; es löst sich in ziemlich viel siedendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in Krystallen ab.

0,2124 Grm. des ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Silberniederschlags lieferten beim Glühen 0,0838 Grm. Silber.

0,2788 Grm. des aus Wasser krystallisirten, bei 100° getrockneten Silbersalzes gaben 0,1097 Grm. Silber.

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O \\ Ag\end{matrix}\right\} O$
Silber	39,4	39,42 pC.
„	39,3.	

Das *Kalksalz*, welches nach Neutralisiren der heifsen Säurelösung durch kohlensauren Kalk, Einengen und Erkalten in weifsen, weichen, büschelförmig gruppirten, länglichen, faserigen Blättchen krystallisirte, enthält ein Molecul Krystallwasser, das bei 100° nicht weggeht (paranitrobenzoësaurer

Kalk enthält nach Fischer*) 9 Aequivalente Wasser, wovon 8 schon im Vacuum über Schwefelsäure weggehen).

0,5592 Grm. der lufttrockenen Krystalle nahmen durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen auf 100° um 0,0014 Grm. an Gewicht ab.

0,5578 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes wurden gegen 165° erhitzt bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte; es zeigte sich ein Verlust von 0,0482 Grm.

	gefunden	berechnet für $\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\Ca\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$
Wasser	8,6	8,82 pC.

Das von Krystallwasser befreite Kalksalz schmilzt oberhalb 250° und verpufft bei höherer Temperatur (paranitrobenzoësaurer Kalk verpufft ohne vorher zu schmelzen).

Das beim Erhitzen des Einwirkungsproducts von Brom auf Nitrobenzoësäureäther oberhalb 100° übergegangene, mit Kalilauge und Wasser gewaschene Oel lieferte bei der Brombestimmung folgendes Ergebnifs :

0,4521 Grm. gaben 0,9115 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,3878 Grm Brom.

	gefunden	berechnet für $C_2H_4 . Br_2$
Brom	85,8	85,1 pC.

Demnach drückt sich die Einwirkung nach der Gleichung aus :

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Br_2 = \left.\begin{matrix}C_7H_4(NO_2)O\\H\end{matrix}\right\}O + C_2H_4 . Br_2.$$

Das Auftreten von Bromwasserstoff bei der Einwirkung von Brom sowohl auf Benzoë- als auf Nitrobenzoësäureäther zeigt, dafs neben der durch die aufgestellten Gleichungen ausgedrückten Hauptumsetzung noch Nebeneinwirkungen stattfinden. Zu einer genaueren Erforschung dieser, welche

*) Diese Annalen CXXVII, 141.

Wiederholung obiger Versuche mit gröfseren Mengen von Material erheischt haben würde, fand ich mich nicht veranlafst. Jedoch scheinen in geringer Menge die Bromide und gebromten Bromide der Säureradicale zu entstehen. Ferner schien mir das unter 100° mit Bromwasserstoff übergehende, unter Wasser sich absetzende Oel, welches bei keinem Versuche in einer zur Brombestimmung ausreichenden Menge erhalten werden konnte, aufser Aethylenbromid noch einen flüchtigeren Bestandtheil zu haben. Die Entstehung von Bromwasserstoff schreibe ich zum Theil einer, von Cahours *) als statthabend nachgewiesenen, Einwirkung von Brom auf gebildetes Aethylenbromid zu. Einen Körper aber, der bei Einwirkung von Brom auf Nitrobenzoësäureäther unter vier Versuchen zweimal und in verhältnifsmäfsig bedeutender Menge entstand, mufs ich noch besonders erwähnen. Es ist diefs ein in Aether, kaltem Alkohol und Wasser unlösliches, das einemal grau-, das anderemal gelbweifses, stickstoffhaltiges, bromfreies Pulver, welches bei etwa 150° schmilzt und zu einer glasähnlichen, doch etwas zähen Masse erstarrt, die beim Erwärmen von den Stellen aus, an welchen sie durch harte Gegenstände geritzt wurde, unter Aufblähen krystallisirt. Es ist eine schwache Säure, die sich in Ammoniakflüssigkeit beim Erwärmen löst; aus nicht zu verdünnter Lösung krystallisirt dann beim Erkalten ein Ammoniaksalz. Die heifse ammoniakalische Lösung giebt nach Zusatz von Chlorbaryum beim Erkalten ein körniges schmelzbares Barytsalz.

Der *Schmelzpunkt der* bei obigen Versuchen erhaltenen *Nitrobenzoësäure* wurde als zwischen 141 und 142° liegend gefunden. Die genaue Uebereinstimmung der übrigen Eigenschaften dieser Säure mit denen der gewöhnlichen Nitro-

---

*) Compt. rend. XXXI, 293 und Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1850, 497.

benzoësäure veranlafste mich zur Prüfung des Schmelzpunkts der letzteren. Mulder *) giebt den Schmelzpunkt der durch mehrstündiges Kochen von Benzoësäure mit überschüssiger Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Wasser erhaltenen Nitrobenzoësäure zu 127° an. Seine eigenen Kohlenstoffbestimmungen aber (52,22; 51,11; 51,02 pC., statt der verlangten 50,3 pC.), sowie die Versuche von Gerland **), nach welchen Benzoësäure selbst durch dreitägiges Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure nicht vollständig nitrirt werden konnte, machen es mehr als wahrscheinlich, dafs Mulder's Nitrobenzoësäure durch Benzoësäure verunreinigt war und defshalb der Schmelzpunkt zu niedrig ausfiel. Zur Prüfung des Schmelzpunkts der Nitrobenzoësäure zersetzte ich Nitrobenzoëäther durch heifse Kalilauge, fällte die Nitrobenzoësäure durch Salzsäure aus und krystallisirte die ausgewaschene und zwischen Fliefspapier geprefste Säure aus heifsem Wasser um. Die so bereitete Nitrobenzoësäure schmilzt zwischen 141 und 142°. Doch mufs ich besonders darauf aufmerksam machen, dafs man zum Zweck des Einfüllens in Röhrchen starkes oder andauerndes Erhitzen vermeiden mufs. Es zeigte nämlich bei 141 bis 142° geschmolzene Säure nach $^1/_4$stündigem Erhitzen bis zu 195° schon bei 136° beginnende Schmelzung und zugleich einen Stich ins Bräunliche. Eine mit etwas Benzoësäure vermischte Nitrobenzoësäure schmolz schon bei 125°; eine andere nach dem Gerland'schen Verfahren dargestellte und aus Alkohol krystallisirte kurz über 130°. Aus all dem geht hervor, dafs der reinen Nitrobenzoësäure ein Schmelzpunkt von mindestens 141°,5 zukommt, und dafs Ueberhitzen (in

*) Diese Annalen XXXIV, 297.

**) Daselbst XCI, 186.

Folge einer durch Bräunung sich kund gebenden Zersetzung), insbesondere aber Beimengungen von Benzoësäure diesen Schmelzpunkt bedeutend herabdrücken.

Giefsen, September 1864.

Ueber die Einwirkung der Alkohole auf zusammengesetzte Aether;

von *C. Friedel* und *J. R. Crafts* *).

Das von uns **) constatirte Freiwerden von Jodwasserstoffsäure bei der Einwirkung von Jodäthyl und Amylalkohol liefs uns einige Zweifel an der Erklärung aufkommen, welche wir früher ***) bezüglich der Ersetzung eines Alkoholradicals in einem zusammengesetzten Aether durch ein anderes gegeben hatten. In der That beweist Nichts, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodäthyl und Amylalkohol das Jodäthyl direct das darin enthaltene Aethylradical gegen das Amylradical aus dem Amylalkohol austauscht. Das Jodamyl, welches sich in der angegebenen Weise bildet, stammt, theilweise gewifs und vielleicht seiner ganzen Menge nach, von der Einwirkung der freigewordenen Jodwasserstoffsäure auf den Amylalkohol her. Es war von Wichtigkeit zu entscheiden, ob die Einwirkung eines Alkohols auf den Aether einer organischen Säure in derselben Weise zu erklären sei, und

---

*) Bulletin de la société chimique 1864, II, 108.

**) Diese Annalen CXXXI, 55.

***) Daselbst CXXX, 198. D. R.

zu dem Ende war festzustellen, ob sich Wasser bilde und Säure frei werde.

Diefs ist nicht der Fall; und es findet auch keine Aetherificirung des zugesetzten Alkohols statt.

Nach 40stündigem Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem neutralem essigsaurem Amyl *) und über Natrium rectificirtem Amylalkohol auf 240° liefs sich nach dem Oeffnen der Röhre constatiren, dafs das Gemische neutral geblieben war. Durch fractionirte Destillation wurde der bei 75 bis 90° siedende Theil abgeschieden. Er wurde wiederholt mit gesättigter Chlornatriumlösung gewaschen, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 74 und 76° wurde eine erhebliche Menge einer Flüssigkeit aufgesammelt, welche den Geruch des Essigäthers besafs und 53,81 pC. C und 9,50 pC. H ergab; nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ berechnen sich 54,54 pC. C und 9,09 pC. H.

Nach 60stündigem Erhitzen von benzoësaurem Aethyl, welches bei 209 bis 210° siedete, mit Amylalkohol auf eine zwischen 210 und 240° wechselnde Temperatur wurde constatirt, dafs das Gemische vollkommen neutral geblieben war. Nach drei oder vier fractionirten Destillationen wurde ein

*) Das angewendete essigsaure Amyl siedete bei 136 bis 138°. Da der von Gerhardt angegebene Siedepunkt (125°) hiervon stark abweicht, haben wir die von uns erhaltene Flüssigkeit analysirt; sie ergab 64,81 pC. C und 11,06 pC. H, während nach der Formel $C_7H_{14}O_2$ sich 64,62 pC. C und 10,78 pC. H berechnen. — Nach zweimaligem Erhitzen von Amylalkohol mit einem grofsen Ueberschufs krystallisirbarer Essigsäure erhielten wir eine Flüssigkeit, welche nach dem Waschen mit wässerigem kohlensaurem Natron und Entwässern bei 138° zu sieden begann. Nach H. Kopp liegt der Siedepunkt des essigsauren Amyls bei 138°.

bei 251 bis 253⁰ übergehendes Product analysirt; es ergab 74,47 pC. C und 8,25 pC. H, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, nach welcher sich 75,00 pC. C und 8,33 pC. H berechnen.

Bei dem ersten Versuche bildete sich essigsaures Aethyl und bei dem zweiten benzoësaures Amyl, ohne dafs sich ein Freiwerden von Säure oder eine Bildung von Wasser nachweisen liefs. Diese Thatsachen sprechen für die Annahme, dafs bei den Aethern der organischen Säuren ein Alkoholradical direct durch ein anderes ersetzt wird.

Der folgende Versuch führt zu derselben Schlufsfolgerung :

Nachdem ein Gemische äquivalenter Mengen von benzoësaurem Aethyl und essigsaurem Amyl 60 Stunden lang auf 200 bis 240⁰ erhitzt worden war, liefs sich nachweisen, dafs sich benzoësaures Amyl gebildet hatte, jedoch in so geringer Menge, dafs die Scheidung der Producte sehr schwierig war. Das Gemische wurde nochmals in eine Glasröhre eingeschmolzen und während einiger Stunden auf 300⁰ erhitzt; als jetzt der Inhalt der Röhre der Destillation unterworfen wurde, erhielt man eine bei 74⁰ und eine andere gegen 250⁰ siedende Flüssigkeit, nebst intermediären Producten. Die erste ergab bei der Analyse 55,84 pC. C und 10,09 pC. H; die zweite ergab 74,06 pC. C und 8,14 pC. H und nach nochmaliger Rectification, durch welche sie indessen nicht reiner erhalten wurde, 73,76 pC. C und 8,27 pC. H. Diese Zahlen genügen um nachzuweisen, dafs sich essigsaures Aethyl und benzoësaures Amyl gebildet hatten. Es fand somit ein gegenseitiger Austausch statt, denn es läfst sich nicht eine andere Zersetzungsweise denken, bei welcher etwa diese beiden Aetherarten nur secundäre Einwirkungsproducte wären.

Wir glauben somit zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs bei der Einwirkung eines Alkohols auf den Aether einer organischen Säure eben so wie bei der gegenseitigen Einwirkung von zwei Aethern einfach ein Austausch der Alkoholradicale zwischen dem Aether und dem Alkohol oder zwischen den beiden Aethern vor sich geht, in derselben Weise wie ein Austausch der Metalle zwischen einer freien Base und einem Salz oder zwischen zwei Salzen statt hat. Dieser Austausch geht in umgekehrtem Sinne vor sich, in der Art, dafs das mit dem höheren Aequivalentgewicht begabte Radical das andere verdrängt und seinerseits durch dieses verdrängt wird. Es ist wahrscheinlich, dafs bei der Einwirkung eines Alkohols auf den Aether einer Wasserstoffsäure der Austausch gleichfalls statt hat, während zu gleicher Zeit auch die secundäre Einwirkung der Wasserstoffsäure auf den Alkohol vor sich geht.

In unserer ersten Mittheilung hatten wir angegeben, dafs der Benzoësäureäther nur sehr schwierig zersetzt werde. Die hier mitgetheilten Versuche zeigen, dafs es hierbei nur auf die Temperatur und die Zeit ankommt.

Nachdem wir die Einwirkung eines Alkohols auf einen Aether und die von zwei Aethern unter einander untersucht hatten, fragten wir uns, ob nicht auch die Oxyde von zwei Alkoholradicalen gegenseitig auf sich einwirken und ein gemischtes Oxyd geben können. Wir haben gleiche Gewichte Aethyloxyd und Amyloxyd 75 Stunden lang auf 200 bis 250° erhitzt. Nach zwei oder drei fractionirten Destillationen war ein bei 35 bis 40° siedendes Product von einem bei 168 bis 173° siedenden geschieden; nur wenige Tropfen Flüssigkeit gingen bei den zwischenliegenden Temperaturen über. Wenn also gegenseitige Zersetzung stattfindet, so kann diefs nur bei noch höherer

Temperatur der Fall sein. Dieses Resultat hat Nichts Ueberraschendes, wegen der grofsen Beständigkeit der Oxyde der Alkoholradicale.

Beitrag zur Kenntnifs des Tyrosins;

von *R. Schmitt* und *O. Nasse.*

Die von Wicke *) und Städeler **) untersuchten Verbindungen des Tyrosins mit Säuren und Basen haben es mehr als wahrscheinlich gemacht, dafs das Tyrosin ebenso wie sein gewöhnlicher Begleiter, das Leucin, zu der Klasse der Amidosäuren zu zählen ist. Weitere bestimmte Aufschlüsse über die chemische Constitution desselben haben wir aber in den bis jetzt vorliegenden Thatsachen nicht. Besonders ist es noch ganz unentschieden, von welcher Säure das Tyrosin in derselben Weise derivirt, wie das Glycocoll von der Essigsäure, das Leucin von der Capronsäure u. s. w. Von den vielen Hypothesen, die in dieser Beziehung aufgestellt sind ***), hat besonders diejenige viel Wahrscheinlichkeit für sich, nach welcher das Tyrosin als Abkömmling der Salicylsäure aufgefafst wird. Für diese Auffassung sprechen hauptsächlich die gröfstentheils von Städeler beobachteten Thatsachen : 1) die Bildung von Chloranil bei der Einwirkung von Chlor auf Tyrosin, 2) das reichliche Auftreten von Phenylalkohol bei der trockenen Destillation des Tyrosins, 3) die Reaction von Eisenchlorid auf Tyrosinschwefelsäure

---

*) Diese Annalen CI, 314.

**) Daselbst CXVI, 67.

***) Vgl. Kolbe, Lehrb. d. organ. Chem. II, 306.

(**Piria**), welche ganz gleich ist mit der auf Sulfosalicylsäure, 4) die Eigenschaft des Tyrosins, ganz wie die Salicylsäure selbst zwei Reihen von Salzen mit den Metallbasen zu bilden *).

Nimmt man, gestützt auf diese Thatsachen, das Tyrosin wirklich als ein Derivat der Salicylsäure an, so mufs man es als eine Salicylsäure betrachten, in der ein Wasserstoffatom im Radical durch Aethylamid vertreten ist. Es würde demnach das Tyrosin zur Salicylsäure in derselben Beziehung stehen wie das Sarkosin zur Essigsäure, nur mit dem Unterschied, dafs bei letzterem Methylamid für Wasserstoff in das Radical eingetreten ist, wie folgende Formeln veranschaulichen :

$$\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} \qquad \underbrace{C_4H_3\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\}N\right)O_4}_{\text{Sarkosin}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} \qquad \underbrace{C_{14}H_5\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\Big\}N\right)O_6}_{\text{Tyrosin}}$$

Diese Hypothese würde vollständig zu beweisen sein, wenn es gelänge, auf dieselbe Weise wie **Volhard** **) die Synthese des Sarkosins aus Monochloressigsäure und Methylamin ausgeführt hat, Chlor- oder Jodsalicylsäure durch Aethylamin in Tyrosin überzuführen. Wir haben dahin einschlagende Versuche, freilich bis jetzt ohne Resultat, auf folgende Art angestellt : Jodsalicylsäure wurde mit concentrirter wäs-

---

*) Die Beobachtungen von **Fröhde** (J. pr. Chem. LXXIX, 483), dafs Tyrosin bei Behandlung mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bittermandelöl, Essigsäure und Ameisensäure liefert, scheinen freilich mit dieser Hypothese nicht in Einklang zu stehen. Bei einer Wiederholung dieses Versuches haben wir indefs das Auftreten von Bittermandelöl (oder Benzoësäure) nicht beobachten können.

**) Diese Annalen CXXIII, 261.

seriger Aethylaminlösung in einer zugeschmolzenen Röhre bei höherer Temperatur längere Zeit erhitzt. Bei 120° C. erfolgte keine Reaction; steigerten wir die Temperatur auf 130° C., so war die Einwirkung zu weit gegangen; wir fanden beim Oeffnen der Röhre, in der eine starke Spannung war, eine dunkelbraune Masse, stark nach Jodphenyl riechend, in der keine Spur von Tyrosin nachzuweisen war. Verschiedene Versuche, die Temperatur so zu regeln, dafs diese tiefer eingreifende Zersetzung vermieden wurde, schlugen fehl. Wir sind im Augenblick damit beschäftigt, in derselben Weise Chlorsalicylsäure mit Aethylamin zu behandeln, und hoffen, da die Chlorsalicylsäure sich weniger leicht zerlegt, mit derselben zu einem besseren Resultat zu gelangen.

Ein anderer Versuch, durch Erhitzen von Amidosalicylsäure mit Jodäthyl, das mit absolutem Alkohol verdünnt war, in einer zugeschmolzenen Röhre die äthylirte Amidosalicylsäure darzustellen, — ein Verfahren, das Schilling *) mit Erfolg zur Darstellung des äthylirten Glycocolls angewendet hat, — führte ebenfalls nicht zum Ziel. Obgleich wir die Temperatur bis zu 140° C. steigerten, fand sich die Amidosalicylsäure ganz unverändert.

Nachdem es dem Einen von uns gelungen **), die Amidosalicylsäure durch Erhitzen bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Oxyphenylamin zu spalten, und damit der Beweis geliefert war, dafs dieselbe sich hierbei gerade so verhält, wie die Salicylsäure und alle übrigen Derivate derselben, so mufs auch das Tyrosin, wenn es wirklich äthylirte Amidosalicylsäure ist, sich beim Erhitzen direct in Kohlensäure und

*) Diese Annalen CXXVII, 97.

**) R. Schmitt, über einige neue Derivate der Salicylsäure, Habilitations-Abhandlung, Marburg 1864.

äthylirtes Oxyphenylamin spalten lassen, wie folgendes Schema zeigt :

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenyloxydhydrat}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{14}H_7NO_6}_{\text{Amidosalicylsäure}} = \underbrace{C_{12}H_7NO_2}_{\text{Oxyphenylamin}} + C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{18}H_{11}NO_6}_{\text{Aethylamidosalicylsäure (Tyrosin)}} = \underbrace{C_{16}H_{11}NO_2}_{\text{Aethyloxyphenylamin}} + C_2O_4$$

Von dieser Voraussetzung ausgehend verfuhren wir zunächst mit dem Tyrosin in gleicher Weise, wie es mit der Amidosalicylsäure geschieht, um Oxyphenylamin zu erhalten. Es wurde eine gröfsere Menge Tyrosin, mit Bimsstein gemengt, in einer hinten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Man erhält so, wie Städeler bereits angegeben (s. o.), neben kohlensaurem Ammoniak ein stark nach Phenylalkohol riechendes, öliges Destillat. Wenn man dagegen ganz kleine Mengen von Tyrosin in dünnwandigen Probirröhrchen im Oelbad bei 270° C. oder mit äufserster Vorsicht über der Gaslampe erhitzt, so schmilzt das Tyrosin, bläht sich auf, und es setzt sich in dem kälteren Theile des Röhrchens eine gelblich-weifse, krystallinische, harte Kruste an, während eine geringe Menge von brauner glänzender Substanz auf dem Boden zurückbleibt. Bei Anwendung von ganz minimalen Mengen Tyrosin und möglichst behutsamer, sehr allmäliger Erhitzung derselben gelingt es wohl, das Tyrosin vollständig zu zerlegen, so dafs man nur ein schneeweifses Sublimat erhält.

In 100 Reagenzröhrchen wurden vermittelst einer an beiden Seiten offenen, etwas engeren Röhre (um das Beschmutzen der Wände durch Tyrosin zu vermeiden) circa 6 Grm. Tyrosin vertheilt und auf die eben angegebene Weise

zerlegt. Der untere Theil der Probirröhrchen, welcher den braunen Rückstand enthält, wurde abgesprengt, das Sublimat selbst, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, durch Eintauchen der Gläser in ein mit kochendem Wasser gefülltes Becherglas zur Lösung gebracht. Die so erhaltene, sehr alkalische, gelbliche Flüssigkeit konnte durch Eindampfen nicht weiter concentrirt werden, da hierbei eine Verflüchtigung und der immer zunehmenden Bräunung und Flockenbildung nach zu schliefsen gleichzeitig eine Zersetzung der in ihr gelösten Substanz eintrat. Wir zogen es defshalb vor, die Flüssigkeit mit Salzsäure zu neutralisiren und dann im Wasserbad einzudampfen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben durch Thierkohle wurde die Substanz schliefslich ganz farblos. Diese salzsaure Verbindung krystallisirt in schönen langen Nadeln, ist leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich. Mit Platinchlorid bildet sie ein schön krystallisirendes, schwach gelbliches Doppelsalz. Durch Uebergiefsen mit Schwefelsäure läfst sie sich leicht in die schwerer lösliche und daher schnell auskrystallisirende schwefelsaure Verbindung überführen. Die letztere krystallisirt in prachtvollen, langen, weifsen Nadeln. Durch die entsprechenden Barytsalze kann man leicht aus ihr die ebenfalls schön krystallisirenden salpeter- und essigsauren Verbindungen erhalten.

Aus der salzsauren Verbindung wiederum die freie Base darzustellen, hat Schwierigkeiten, welche wohl hauptsächlich auf der leichten Zersetzbarkeit der letzteren beruhen. Wir haben daher zur Feststellung der Zusammensetzung bis jetzt nur die erstere analysirt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

I. 0,185 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer 0,3745 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser.

II. 0,344 Grm. lieferten bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas 21,86 CC. Stickgas bei 0° C. und 760 MM. Quecksilberdruck.

III. 0,324 Grm. mit Aetzkalk geglüht gaben 0,2707 Grm. Chlorsilber.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{16}H_{11}NO_2 . HCl$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{16}	96	55,33	55,20	—	—
H_{12}	12	6,91	7,35	—	—
N	14	8,07	—	7,92	—
Cl	35,5	20,46	—	—	20,66
O_2	16	9,23	—	—	—
	173,5	100,00.			

Durch diese Spaltung ist also ein weiterer Stützpunkt für die Auffassung des Tyrosins als Aethylamidosalicylsäure gewonnen, denn wir nehmen an, dafs die Spaltung nach der oben angegebenen Gleichung verlaufen ist.

Wir sind noch mit der specielleren Untersuchung dieser Base beschäftigt und hoffen bald durch weitere Mittheilungen die jetzigen Angaben ergänzen zu können.

Diese Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Kolbe und mit Unterstützung der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften in Marburg ausgeführt.

Ueber die Isomerie bei den Glycolen;
von *A. Wurtz* *).

Ich habe vor einiger Zeit **) eine zweifach-jodwasserstoffsaure Verbindung und ein Dihydrat des Diallyls beschrieben und die Ansicht ausgesprochen, dafs dieses Dihydrat zu dem Hexylglycol ähnliche Beziehungen der Isomerie zeige, wie ich zuerst sie zwischen dem Amylenhydrat und dem Amylalkohol kennen gelehrt habe. Da eine solche Isomerie bei den Glycolen von hohem Interesse wäre, sofern sie die Existenz einer sehr grofsen Anzahl neuer Verbindungen voraussehen liefse, habe ich sie auf directe und mehrfache Beweise begründen wollen. Ich habe defshalb das Diallyl-Dihydrat und das Hexylglycol einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. In der vorliegenden Mittheilung will ich namentlich eine Beschreibung des letzteren Körpers geben.

Hexylglycol. — Ich habe es nach dem allgemeinen Verfahren erhalten, welches ich für die Darstellung der Glycole angegeben habe. Hexylen, welches nach Wanklyn und Erlenmeyer's Verfahren aus Mannit dargestellt war, wurde in eine Kältemischung gebracht und mit kleinen Portionen Brom versetzt bis die Flüssigkeit eine rothe Färbung angenommen hatte. Es bildete sich Zweifach-Bromhexylen.

Die letztere Verbindung konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. Versucht man die erwähnte rothe Flüssigkeit nach Entfärbung derselben mittelst Kali unter gewöhnlichem Druck zu destilliren, so beginnt sie gegen 80° zu sieden und das Thermometer steigt rasch auf 180°. Zwischen

*) Compt. rend. LIX, 76.

**) Diese Annalen CXXXI, 344.

190 und 200° geht eine bromhaltige Flüssigkeit über, aber zu gleicher Zeit entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, und bei 200° bleibt noch eine ziemlich beträchtliche Menge einer schwarz gefärbten Flüssigkeit rückständig, welche ohne Zweifel aus einem gebromten Derivat des Bromhexylens besteht.

Ich habe dasselbe Resultat erhalten, als ich den Versuch mit Hexylen *) anstellte, welches E. Caventou durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Chlorhexyl $\text{Є}_6H_{13}Cl$ bereitet hatte, das bei der Einwirkung von Chlor auf Hexylwasserstoff Є_6H_{14} entstanden war. Letzteres war aus Erdöl abgeschieden worden.

Das nicht destillirte Bromhexylen, sowohl das vom ersteren wie das vom letzterwähnten Ursprung, wurde zu einer äquivalenten Menge essigsaures Silber gesetzt, das Ganze in Aether zertheilt und in einen Kolben gebracht, der im Oelbad erhitzt wurde. Nachdem der Aether abdestillirt und für sich aufgesammelt worden war, wurde die Temperatur zwei Tage lang bei 120° erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether ausgezogen und die ätherische Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Diese Flüssigkeit war braungelb gefärbt. Nach dem Ueberdestilliren des Aethers erhob sich die Temperatur rasch auf 120°; dann stieg das Thermometer allmälig bis oberhalb 320°.

Aus der zwischen diesen Temperaturgrenzen übergegangenen Flüssigkeit wurden zwei verschiedene Producte abgeschieden :

1) bei 200 bis 220° siedender essigsaurer Hexylglycoläther;

2) eine bei 300 bis 320° siedende Flüssigkeit, welche, nach der mit ihr angestellten Analyse zu schliefsen, wahr-

*) Dasselbe siedete bei 66 bis 69°.

scheinlich aus essigsaurem Hexylglycerinäther bestand. Es erscheint in der That als möglich, dafs ein solches Product sich durch Einwirkung des gebromten Bromhexylens $\Theta_6H_{11}Br_3$ auf essigsaures Silber bilden könne.

Der zweifach-essigsaure Hexylglycoläther ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz; er siedet bei 215 bis 220°. Er ist unlöslich in Wasser. Er hat bei 0° das specifische Gewicht = 1,014. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{12}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Läfst man frisch geglühtes und fein gepulvertes Aetzkali auf ihn einwirken, so tritt Temperaturerhöhung ein. Es bildet sich essigsaures Kali, und Hexylglycol wird in Freiheit gesetzt. Die Operation mufs mit Vorsicht ausgeführt werden; man mufs das Kali in kleinen Portionen und in einer zur Zersetzung des zweifach-essigsauren Hexylglycoläthers genau zureichenden Menge zusetzen. Es ist gut, die Operation in zwei Abschnitten vorzunehmen, und nach Zusatz von $^3/_4$ der nöthigen Menge Kali die Flüssigkeit abzudestilliren; man setzt das übrige Kali dann in kleinen Portionen dem Destillate zu, welches man in einem kleinen Kolben erwärmt und dessen Reaction man von Zeit zu Zeit mittelst eines gerötheten Lackmuspapiers untersucht. Sobald die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, unterwirft man sie der Destillation. Das Hexylglycol geht oberhalb 200° über.

Es ist eine farblose dicke Flüssigkeit, nach allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, mit Alkohol und mit Aether. Es löst sich unvollständig in Wasser, wenn man zu viel oder zu wenig Kali zur Zersetzung der zweifach-essigsauren Aetherart angewendet hat.

Das specifische Gewicht des Hexylglycols bei 0° ist = 0,9669. Das des Diallyl-Dihydrats habe ich = 0,9202 gefunden.

190 und 200° geht eine bromhaltige Flüssigkeit über, aber zu gleicher Zeit entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoffsäure, und bei 200° bleibt noch eine ziemlich beträchtliche Menge einer schwarz gefärbten Flüssigkeit rückständig, welche ohne Zweifel aus einem gebromten Derivat des Bromhexylens besteht.

Ich habe dasselbe Resultat erhalten, als ich den Versuch mit Hexylen *) anstellte, welches E. Caventou durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Chlorhexyl $C_6H_{13}Cl$ bereitet hatte, das bei der Einwirkung von Chlor auf Hexylwasserstoff C_6H_{14} entstanden war. Letzteres war aus Erdöl abgeschieden worden.

Das nicht destillirte Bromhexylen, sowohl das vom ersteren wie das vom letzterwähnten Ursprung, wurde zu einer äquivalenten Menge essigsaures Silber gesetzt, das Ganze in Aether zertheilt und in einen Kolben gebracht, der im Oelbad erhitzt wurde. Nachdem der Aether abdestillirt und für sich aufgesammelt worden war, wurde die Temperatur zwei Tage lang bei 120° erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether ausgezogen und die ätherische Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Diese Flüssigkeit war braungelb gefärbt. Nach dem Ueberdestilliren des Aethers erhob sich die Temperatur rasch auf 120°; dann stieg das Thermometer allmälig bis oberhalb 320°.

Aus der zwischen diesen Temperaturgrenzen [illegible] gangenen Flüssigkeit wurden zwei verschiedene Producte abgeschieden :

1) bei 200 bis 220° siedender essigsaurer Hexylglycoläther;

2) eine bei 300 bis 320° siedende Fl[illegible] nach der mit ihr angestellten Analy[illegible]

*) Dasselbe siedete bei 66 bis [illegible]

Das Hexylglycol mischt sich unter Temperaturerhöhung mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure. Als die Flüssigkeit einige Stunden lang der Wärme des Wasserbades ausgesetzt wurde, bräunte sie sich stark in Folge der Reduction der Jodwasserstoffsäure. Das Ganze wurde nach dem Neutralisiren und Entfärben mittelst Kali destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging eine Flüssigkeit von gröfserem specifischem Gewicht als das des Wassers über. Nach dem Abscheiden und Entwässern wurde dieselbe destillirt. Mehr als die Hälfte ging zwischen 165 und 170° über. Diese Flüssigkeit war jodwasserstoffsaures Hexylen. Bei dem Zusammenbringen mit trockenem benzoësaurem Silber wirkte ein Theil dieser Flüssigkeit sofort und energisch auf dieses Salz ein, unter Freimachung einer gewissen Menge Hexylen, welche Reaction für die jodwasserstoffsauren Verbindungen der Kohlenwasserstoffe characteristisch ist.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Hexylglycol ist somit analog derjenigen, welche diese Säure auf das Butylglycol und das Propylglycol ausübt. Es findet Reduction und Bildung einer jodwasserstoffsauren Verbindung statt; denn ich bin jetzt geneigt zu glauben, dafs die beiden letzteren Glycole nicht Jodbutyl und Jodpropyl geben, wie ich zuerst angenommen hatte, sondern die damit isomeren entsprechenden jodwasserstoffsauren Verbindungen. Wie dem auch sei : folgende Gleichung drückt die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Hexylenglycol aus :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3\,HJ = 2\,H_2\Theta + \Theta_6H_{12}HJ + J_2.$$

Die mit dem Hexylglycol isomere Verbindung, das Diallyl-Dihydrat, verhält sich unter denselben Umständen anders. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure ein. Diese wird nicht reducirt, und es scheidet sich eine sehr schwere jodhaltige Flüssigkeit

ab, welche im leeren Raum bis auf 140⁰ erhitzt werden kann, ohne dafs sie sich zersetzt oder verflüchtigt. Diese Flüssigkeit ist das zweifach-jodwasserstoffsaure Diallyl :

$$C_6H_{10} 2 H_2O + 2 HJ = C_6H_{10} 2 HJ + 2 H_2O.$$

Diese Reactionen lassen, wie es mir scheint, darüber keinen Zweifel, dafs das Diallyl-Dihydrat und das Hexylglycol isomer sind. Man kann zur Erklärung dieser Isomerie den theoretischen Gesichtspunkt anwenden, welchen ich kürzlich bei Besprechung der Isomerie bei den einatomigen Alkoholen entwickelt habe *), und die isomeren Körper, um die es sich handelt, durch die folgenden Formeln ausdrücken :

$(C_6H_{12})''Br_2$ Bromhexylen	$(C_6H_{10})^{IV}H_2J_2$ zweif.-jodwasserstoffs. Diallyl
$(C_6H_{12})'' 2 HO$ Hexylglycol	$[(C_6H_{10})^{IV}H_2]'' 2 HO$ Diallyl-Dihydrat.

Ueber das Aethyl-Phenyl;

von *Rudolph Fittig.*

In Gemeinschaft mit Tollens habe ich vor Kurzem **) einen Kohlenwasserstoff C_8H_{10} beschrieben, den wir durch eine Vereinigung des Radicals C_6H_5 im Brombenzol mit dem Radical Aethyl erhielten und defshalb Aethyl-Phenyl nannten. Wir machten damals schon darauf aufmerksam, dafs dieser Kohlenwasserstoff verschieden von dem gleich zusammengesetzten Xylol des Steinkohlentheeröls zu sein scheint, aber

*) Diese Annalen CXXXII, 132.

**) Daselbst CXXXI, 310.

da ein Vergleich mit dem Xylol uns damals noch nicht möglich war, beschränkten wir uns darauf, nur einige Derivate des Aethyl-Phenyls darzustellen. Die seitdem unter Beilstein's Leitung ausgeführte Untersuchung des Xylols *) erhob unsere Vermuthung fast zur Gewifsheit, aber sie machte zugleich eine genauere Kenntnifs des Aethyl-Phenyls wünschenswerth. Die nachfolgenden Versuche hatten den Zweck diese Lücke auszufüllen und die gänzliche Verschiedenheit des Aethyl-Phenyls und des Xylols darzuthun.

Das am Meisten characteristische Verhalten des Xylols scheint das beim Behandeln mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu sein, wodurch es vollständig in die so leicht nachweisbare Terephtalsäure verwandelt wird **). Dafs diese Säure aus dem Aethyl-Phenyl nicht entsteht, haben wir, Tollens und ich, schon früher gezeigt, aber die geringe Quantität von Säure, welche wir damals erhielten, reichte nicht hin, die Natur derselben festzustellen. Ich habe defshalb den Versuch mit absolut reinem Aethyl-Phenyl wiederholt und, des bessern Vergleiches wegen, chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser in demselben Verhältnifs genommen, wie Roessler bei der Oxydation des Xylols **). Schon nach anderthalbtägigem Kochen am aufwärts gerichteten Kühler war der gröfste Theil des Kohlenwasserstoffs oxydirt. Der Rest desselben wurde abdestillirt und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Es schied sich eine ziemliche Menge von Säure ab. Sie wurde abfiltrirt,

---

*) Diese Annalen CXXXIII, 32.

**) Das Methyl-Benzyl (siehe diese Annalen CXXXIII, 47), welches wahrscheinlich identisch mit dem Xylol ist, liefert bei der Oxydation ebenfalls nur Terephtalsäure.

***) 2 Theile saures chromsaures Kali, 3 Theile Schwefelsäure mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt.

durch Kochen mit kohlensaurem Natron gelöst, vom ausgeschiedenen Chromoxyd filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Da sie ohne Zersetzung flüchtig war, wurde sie durch einmalige Destillation und darauf durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich war, vollständig gereinigt. Diese Säure war chemisch reine Benzoësäure. Sie schied sich beim Erkalten der Lösung in den grofsen, für die Benzoësäure so characteristischen Formen ab, schmolz zwischen 120 und 121° und ihre heifse Lösung besafs den eigenthümlichen Geruch der Benzoësäure.

0,367 Grm. dieser Säure gaben 0,9277 Grm. Kohlensäure = 0,25301 Grm. Є und 0,1642 Grm. Wasser = 0,01824 Grm. H.

	Berechnet		Gefunden
$Є_7$	84	68,85	68,94
H_6	6	4,92	4,97
$Θ_2$	32	26,23	—
	122	100,00.	

Das Kalksalz dieser Säure, durch Kochen mit reinem Kalkspathpulver dargestellt, krystallisirte wie der benzoësaure Kalk in langen, feinen, concentrisch vereinigten Prismen.

0,1832 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 150° 0,0288 Grm. Wasser und hinterliefsen nach dem Glühen im Gebläsefeuer 0,0304 Grm. caustischen Kalk = 0,021714 Grm. Ca.

Es war demnach reiner benzoësaurer Kalk.

	Berechnet	Gefunden
$H_2Θ$	16,07	15,72
Ca	11,90	11,85.

Die Benzoësäure ist das einzige feste Oxydationsproduct des Aethyl-Phenyls, und es bildet sich, wie schon die leichte und vollständige Löslichkeit der rohen und der sublimirten Säure in heifsem Wasser zeigt, auch nicht die geringste Spur von Terephtalsäure. Die Entstehung von Benzoësäure aus einem 8 Atome Kohlenstoff enthaltenden Kohlenwasserstoff

ist etwas schwer verständlich, namentlich ist es auffällig, dafs die Abspaltung von Kohlenstoff, der offenbar als Kohlensäure entweicht, sich nicht auf beide Kohlenstoffatome des Aethyls erstreckt; die Reaction wird aber erklärlich, wenn man annimmt, dafs das Aethyl-Phenyl sich anfänglich ähnlich wie das Toluol (Methyl-Phenyl) verhält, aber nicht die der Benzoësäure homologe Toluylsäure, sondern die mit dieser isomere Alphatoluylsäure liefert, welche dann, wie es die directen Versuche von Möller und Strecker *) gezeigt haben, durch weitere Einwirkung des oxydirenden Gemisches Bittermandelöl und Benzoësäure liefert. Darauf deutete auch der Umstand, dafs die rohe Säure den nicht verkennbaren Geruch des Bittermandelöls besafs. Es erscheint mir ferner wahrscheinlich, dafs auch die Oxydation des Xylols in zwei Phasen vor sich geht, dafs sich anfangs Noad's Toluylsäure bildet, diese aber ohne Abspaltung von Kohlenstoff bei weiterer Oxydation in Terephtalsäure übergeht. Die Terephtalsäure läfst sich als ein einfaches Oxydationsproduct der Toluylsäure betrachten, sie steht zu dieser in derselben Beziehung, wie die Oxalsäure zur Essigsäure :

Essigsäure	$\mathrm{C_2H_4O_2}$	$\mathrm{C_8H_8O_2}$	Toluylsäure
Oxalsäure	$\mathrm{C_2H_2O_4}$	$\mathrm{C_8H_6O_4}$	Terephtalsäure

und dafs sie sich wirklich aus der Toluylsäure bildet, scheint mir die von Warren de la Rue und H. Müller **) gemachte Beobachtung zu beweisen, nach welcher sie sich in kleiner Menge auch bei der Darstellung der Toluylsäure aus Cymol mit verdünnter Salpetersäure und beim Behandeln des Cymols mit rauchender Salpetersäure zum Zweck der Darstellung von Nitrotoluylsäure bildet.

---

*) Diese Annalen CXIII, 68.

**) Daselbst CXXI, 86.

Ist diese Voraussetzung richtig — und ich glaube, dafs sich kaum daran zweifeln läfst — so verhalten sich das Aethyl-Phenyl und das Xylol bei der Oxydation ähnlich und analog dem Toluol, beide geben Säuren von gleicher Zusammensetzung aber verschiedenen Eigenschaften und die vollständige Verschiedenheit der erhaltenen Endproducte der Oxydation folgt aus dem verschiedenen Verhalten der beiden isomeren Säuren bei weiterer Oxydation.

Ich habe noch einige andere Derivate des Aethyl-Phenyls dargestellt, welche ebenfalls seine vollständige Verschiedenheit vom Xylol zeigen.

Mit Brom erwärmt sich das Aethyl-Phenyl und vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam damit unter Entwickelung von Bromwasserstoff zu *Monobromäthylphenyl.*

0,2721 Grm. des durch Destillation gereinigten Productes gaben 0,274 Grm. Bromsilber = 0,1166 Grm. = 42,85 pC. Br. Die Formel C_8H_9Br verlangt 43,24 pC. Br.

Das Monobromäthylphenyl bildet ein schweres, farbloses, wasserklares Liquidum, welches bei nahezu 200° siedet. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter darauf ein; erwärmt man aber das Gemisch in zugeschmolzenen Röhren nur kurze Zeit auf 100°, so verschwindet die Farbe des Broms sehr bald und man erhält nach dem Waschen des Productes mit verdünnter Natronlauge ein dickflüssiges, farbloses, sehr schweres Oel, welches selbst als mehr Brom angewandt wurde, als zur Bildung der zweifach-gebromten Verbindung erforderlich ist, auch nach längerem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte. Es war in Alkohol, auch in siedendem, kaum löslich und zersetzte sich beim Versuch, es zu destilliren. Da dieses Oel offenbar ein Gemisch mehrerer Bromverbindungen war, zu deren Trennung und Reinigung ich kein Mittel besafs, hielt ich eine Analyse für überflüssig.

Es folgt aber aus diesen Versuchen, dafs die zweifach-gebromte Verbindung jedenfalls noch flüssig ist.

Das Xylol liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure neben Mononitroxylol gut krystallisirendes Dinitroxylol, beim Erwärmen mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure die schön krystallisirende Trinitroverbindung. Das Aethyl-Phenyl giebt bei gleicher Behandlung nur flüssige Verbindungen.

Die Mononitroverbindung entsteht beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure. Sie ist schon früher *) beschrieben und unterscheidet sich vom gleich zusammengesetzten Nitroxylol dadurch, dafs sie bei 233° ohne Zersetzung destillirt, während das Nitroxylol nach Beilstein sich bei der Destillation zersetzt.

In der Kälte liefert das Aethyl-Phenyl nur die einfach-nitrirte Verbindung; erwärmt man die Lösung derselben aber n rauchender Salpetersäure, so erhält man auf nachherigen Zusatz von Wasser ein nicht unzersetzt flüchtiges Oel, welches im Wesentlichen aus der Dinitroverbindung besteht. Diese entsteht auch, wenn man den Kohlenwasserstoff allmälig in ein Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und einem Volum rauchender Salpetersäure tröpfelt und die klare Flüssigkeit darauf gelinde erwärmt. Es findet dann von Neuem Einwirkung statt und nach kurzer Zeit scheidet sich an der Oberfläche ein gelb gefärbtes Oel ab. Dieses wurde, da es durch Destillation nicht gereinigt werden konnte, lange Zeit mit Wasser gewaschen, von einer geringen Verunreinigung der angewandten rohen Schwefelsäure durch Lösen in Alkohol befreit und über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. So gereinigt bildete es ein hellgelbes, völlig durchsichtiges, nicht unzersetzt flüchtiges Oel, welches in

*) Diese Annalen CXXXI, 311.

siedendem Alkohol löslich ist, sich beim Erkalten aber fast vollständig wieder abscheidet.

0,5548 Grm. gaben 0,9395 Grm. Kohlensäure = 0,25623 Grm. C und 0,1945 Grm. Wasser = 0,02161 Grm. H.

Berechnet für $C_8H_8(NO_2)_2$			Gefunden	Berechnet für $C_8H_7(NO_2)_3$		
C_8	96	48,98	46,19	C_8	96	39,84
H_8	8	4,08	3,89	H_7	7	2,90
N_2	28	14,29	—	N_3	42	17,42
O_4	64	32,65	—	O_6	96	39,84
	196	100,00			241	100,00.

Die Verbindung bestand demnach im Wesentlichen aus der Dinitroverbindung, verunreinigt mit einer nur geringen Menge der Trinitroverbindung.

Um die Trinitroverbindung zu erhalten wurde das analysirte Oel abermals in einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gelöst und eine Stunde lang unter wiederholtem Zusatz von rauchender Salpetersäure in gelindem Sieden erhalten, dann noch so viel rauchende Salpetersäure hinzugefügt, dafs das an der Oberfläche abgeschiedene Oel wieder gelöst war, diese Lösung 24 Stunden lang sich selbst überlassen und darauf in Wasser gegossen. Es schied sich ein der Dinitroverbindung ähnliches, aber noch dickflüssigeres Oel aus, welches auf dieselbe Weise gereinigt wurde.

0,3553 Grm. gaben 0,5333 Grm. Kohlensäure = 0,14544 Grm. C und 0,1068 Grm. Wasser = 0,011866 Grm. H.

Berechnet			Gefunden
C_8	96	39,84	40,93
H_7	7	2,90	3,34
N_3	42	17,42	—
O_6	96	39,84	—
	241	100,00.	

Diese Analyse zeigt, dafs trotz der so lange fortgesetzten Behandlung mit dem nitrirenden Gemisch doch ein kleiner Theil der Dinitroverbindung unverändert geblieben war. Das Xylol und auch das Methyl-Benzyl gehen bei gleicher Behandlung schon in der Kälte aufserordentlich leicht in schön krystallisirende Trinitroverbindungen über. Das Trinitroäthylphenyl zeigt selbst nach langem Stehen keine Spur von Krystallisation und färbt sich nur etwas dunkler.

Alkoholisches Schwefelammonium reducirt die Trinitroverbindung. Nach dem Verdunsten und Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure wurde durch Ammoniak eine schwarze theerähnliche Substanz gefällt, aus der siedendes Wasser eine in orangegelben Blättchen krystallisirende Base auszog, deren salzsaures Salz in Wasser, Alkohol und Aether aufserordentlich leicht löslich ist. Wird die kalte, sehr verdünnte Lösung dieses Salzes mit Ammoniak versetzt, so trübt sie sich anfänglich nur milchig, erstarrt aber sehr bald zu einem aus sehr voluminösen, äufserst feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Diese Base ist sehr wahrscheinlich die Diamidonitroverbindung, aber da ihr hartnäckig ein anderer halbflüssiger basischer Körper anhaftete und mir nur eine geringe Quantität zur Verfügung stand, konnte ich trotz lange fortgesetzter Bemühungen weder sie, noch das salzsaure Salz in der zur Analyse erforderlichen Reinheit erhalten.

Diese Versuche, glaube ich, genügen, um die vollständige Verschiedenheit des Aethyl-Phenyls und des Xylols (Methyl-Benzyls?) aufser Zweifel zu setzen. Namentlich ist es das ganz verschiedene Verhalten bei der Oxydation, welches beweist, dafs die beiden Kohlenwasserstoffe nicht etwa in einem Verhältnisse stehen, wie z. B. Weinsäure und Traubensäure, welches man in neuerer Zeit vielfach als physikalische Isomerie bezeichnet hat, denn die Thatsache, dafs sich

vom Aethyl-Phenyl bei der Oxydation ein Kohlenstoffatom abspaltet, während beim Xylol sämmtliche Atome fest mit einander verbunden bleiben, läfst keine andere Erklärung zu, als dafs die Kohlenstoffatome in den beiden Verbindungen auf verschiedene Weise und mit ungleicher Stärke an einander gebunden sind.

Ohne Zweifel werden sich bei exacter Vergleichung der verschiedenen gleich zusammengesetzten sogenannten Alkoholradicale der Fettsäurereihe und der Homologen des Sumpfgases ähnliche Verschiedenheiten zeigen; nur bieten sich dort gröfsere Schwierigkeiten, dieselben wahrzunehmen, und man darf nicht, wie es bis jetzt geschehen ist, aus der Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften eines oder weniger Derivate sofort die Identität der Verbindungen als bewiesen betrachten.

Laboratorium in Göttingen, 15. October 1864.

Ueber die Darstellung krystallisirter phosphorsaurer und arsensaurer Salze;

von *H. Debray* *).

Die phosphorsauren Salze, welche man mittelst wechselseitiger Zersetzung durch Zusatz von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron oder gewöhnlichem phosphorsaurem Ammoniak zu den Lösungen von Metallen erhält, sind im Allgemeinen gallertig oder mindestens amorph. Man weifs indessen, dafs das phosphorsaure Ammoniak in den Lösungen von Magnesia- oder Kobaltsalzen Niederschläge

*) Bulletin de la société chimique, 1864, II, 11.

hervorbringt, welche sich rasch zu krystallinischen, aus kleinen Krystallen von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak oder phosphorsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak bestehenden Pulvern umwandeln. Das erstere Salz ist seit langer Zeit bekannt; das zweite ist durch Chancel entdeckt und untersucht worden. Diese Umwandlung tritt bei phosphorsauren Salzen viel häufiger ein, als man vermuthen möchte, und alle die amorphen Niederschläge, welche man gewöhnlich erhält, werden, unter angemessenen Bedingungen der Temperatur und der mit ihnen in Berührung befindlichen Flüssigkeit, zuletzt zu deutlichen und oft bemerkenswerth schön ausgebildeten Krystallen.

Ich will mich in dieser Mittheilung darauf beschränken, die hauptsächlichsten Salze aus der Magnesia-Gruppe anzugeben, welche ich bereits erhalten und untersucht habe.

1) Einwirkung von überschüssig angewendetem gewöhnlichem phosphorsaurem Ammoniak auf die Salze der Magnesia-Gruppe.

Läfst man den in der Kälte gefällten gallertigen Niederschlag mit einem Ueberschufs von phosphorsaurem Ammoniak in Berührung, so erhält man die folgenden Salze:

Phosphors.	Magnesia-Ammoniak	$2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$
„	Kobaltoxydul- „	$2\,CoO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$
„	Nickeloxydul- „	$2\,NiO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$
„	Zinkoxyd- „	$2\,ZnO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$
„	Manganoxydul- „	$2\,MnO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$
„	Eisenoxydul- „	$2\,FeO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO$.

Bei einer Temperatur von 80^0 oder darüber entsteht, wenn überschüssiges phosphorsaures Ammoniak zugegen ist, mit den Magnesia-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Eisenoxydul-Salzen ein ammoniakhaltiges phosphorsaures Salz mit 2 Aeq. Wasser:

$$2\,RO, NH_4O, PO_5 + 2\,HO.$$

Die Zinksalze allein machen eine Ausnahme; sie geben ein wasserfreies Salz :

$$2\,ZnO,\ NH_4O,\ PO_5.$$

Die phosphorsauren Salze mit 12 Aeq. Wasser sind ihrer Constitution nach sehr verschieden von den sonst eben so zusammengesetzten aber nur 2 Aeq. Hydratwasser enthaltenden Salzen. Die letzteren werden durch siedendes Wasser nicht zersetzt; die ersteren hingegen verhalten sich wie phosphorsaure Doppelsalze, die das Wasser zu dreifach-basischem phosphorsaurem Metalloxyd und dreifach-basischem phosphorsaurem Ammoniak zersetzt, welches letztere durch Wasser zu saurem phosphorsaurem Salz unter Entwickelung von Ammoniak zersetzbar ist :

$$3\,(2\,CoO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO) = 2\,(3\,CoO, PO_5) + 3\,NH_4O, PO_5 + 36\,HO.$$

Diese Thatsache ist für das Kobaltsalz bereits durch Chancel angegeben worden, aber ich glaube nicht, dafs sie auch für das Magnesia- und das Nickelsalz festgestellt worden ist.

Da die unter diesen Umständen gebildeten dreifach-basischen phosphorsauren Salze bei dem Kochen mit einem Ueberschufs von phosphorsaurem Ammoniak sich bald zu phosphorsauren Ammoniak-Doppelsalzen von der Formel

$$2\,RO,\ NH_4O,\ PO_5,\ 2\,HO$$

umwandeln, so ist es klar, dafs sich die dreifach-basischen phosphorsauren Salze nach diesem Verfahren nicht wohl rein erhalten lassen; das frei werdende phosphorsaure Ammoniak läfst eine gewisse Menge der vorhergehenden phosphorsauren Verbindung wieder entstehen, aber diese Menge wird um so kleiner sein, je mehr siedendes Wasser man zur Zersetzung der phosphorsauren Salze mit 12 Aeq. Wasser anwendet. In Beziehung auf das, zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Magnesia benutzte phosphorsaure Magnesia-Ammoniak sieht man leicht, wieviel es zur Erzielung eines genauen Resultates

darauf ankommt, den Niederschlag nicht mit heifsem Wasser zu waschen.

Läfst man die in der Kälte entstandenen Niederschläge mit einem sehr grofsen Ueberschufs von phosphorsaurem Ammoniak längere Zeit in Berührung, so entstehen — mindestens was das Kobalt und das Eisen betrifft, für welche ich diese Umwandlung eingehender untersucht habe — Salze von anderer Zusammensetzung als die der eben besprochenen ist.

So wird das Chancel'sche Salz $2\,CoO, NH_4O, PO_5 + 12\,HO$ bei 7- bis 8tägigem Zusammenstehen mit einer etwas sauren Lösung von phosphorsaurem Ammoniak vollständig zu rosenrothen, sehr deutlichen und ziemlich grofsen Krystallen umgewandelt, deren Zusammensetzung durch die Formel :

$$CoO, NH_4O, HO, PO_5 + 4\,HO$$

ausgedrückt ist. Das Eisen giebt ein entsprechendes Product.

Wenn endlich die Metalllösungen und das phosphorsaure Ammoniak stark sauer sind, so entsteht zuerst kein Niederschlag, aber bei dem freiwilligen Verdunsten bilden sich allmälig in Wasser unlösliche Krystalle. Das Chlorzink giebt auf diese Weise schöne Krystalle eines phosphorsauren Doppelsalzes, deren Zusammensetzung durch die Formel

$$2\,ZnO, HO, PO_5 + NH_4O, 2\,HO, PO_5 + 2\,HO$$

ausgedrückt ist.

2) *Einwirkung des phosphorsauren und des arsensauren Ammoniaks auf im Ueberschufs angewendete Metallsalze.*

Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden phosphorsauren Salze hängt ab von der Temperatur, bei welcher die Umwandlung des amorphen Niederschlags vor sich geht. So geben die Manganoxydul- und die Magnesiasalze bei gewöhnlicher Temperatur schöne Rhomben-Octaëder von folgender Zusammensetzung :

$$2\,MnO,\ HO,\ PO_5 + 6\,HO,$$
$$2\,MgO,\ HO,\ PO_5 + 6\,HO;$$

bei 100° geben die Manganoxydulsalze ein phosphorsaures Salz mit 3 Aeq. Manganoxydul :

$$3\,MnO,\ PO_5 + 3\,HO.$$

Die Krystalle dieses Salzes lassen sich auf das schiefe rhombische Prisma des *Hureaulit's* beziehen und sind als eine Varietät dieses Minerals zu betrachten. Bekanntlich enthält dasselbe immer eine gewisse Menge Eisenoxydul, welches darin eine gewisse Menge Manganoxydul vertritt. Ich hatte bereits diese drei Salze nach anderen Verfahrungsweisen erhalten *), aber in viel weniger deutlichen Krystallen.

Arsensaures Ammoniak giebt mit Zink- und Mangansalzen gallertige Niederschläge, welche sich nur gegen 100° hin und wenn man sie lange Zeit (8 bis 15 Tage bei dem Zink) bei dieser Temperatur erhält, zu deutlich krystallisirten, aber schwieriger zu messenden, arsensauren Salzen umwandeln, deren Formeln sind :

$$2\,MnO,\ HO,\ AsO_5 + 2\,HO;$$
$$2\,ZnO,\ HO,\ AsO_5 + 2\,HO.$$

3) *Einwirkung von überschüssig angewendetem phosphorsaurem Natron.*

Magnesiasalze lassen sich mit diesem Reagens mischen, ohne dafs sofort ein Niederschlag entsteht, aber bald scheiden sich schöne, leicht verwitternde Krystalle von phosphorsaurer Magnesia

$$2\,MgO,\ HO,\ PO_5 + 14\,HO$$

aus. Arsensaures Natron scheint ein entsprechendes Salz zu geben.

---

*) Répertoire de chimie pure, 1861, III, 129 und Annales de chimie et de physique [3] LXI.

Bei Anwendung von Zinksalzen wandelt sich der Niederschlag, gegen 60 oder 80^0 innerhalb einiger Tage, zu phosphorsaurem Salz mit 3 Aeq. Zinkoxyd um :

$$3\,ZnO,\ PO_5 + 4\,HO.$$

Schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorür geben einen weifsen Niederschlag, welcher sich innerhalb 7 bis 8 Tagen, namentlich gegen 50 oder 60^0, vollständig zu *Vivianit* umwandelt : kleinen wenig gefärbten Krystallen, welche sich aber an der Luft rasch bläuen. Diese Krystalle, welche für eine Messung zu klein sind, zeigen genau dieselbe Art der Gruppirung, wie die von Commentry; sie haben übrigens auch die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Vivianits :

$$3\,FeO,\ PO_5 + 8\,HO.$$

Der mit Nickelsalzen entstehende Niederschlag wird bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Tage zu einem Doppelsalz von der Zusammensetzung :

$$2\,NiO,\ NaO,\ PO_5 + 14\,HO.$$

Aber der mit Kobaltsalzen entstehende Niederschlag wandelt sich in der Kälte mit solcher Langsamkeit in ein rosenrothes Salz um, dafs ich selbst nach Ablauf von 6 bis 7 Monaten noch nicht eine zur Analyse hinreichende Menge Substanz erhalten konnte. Erhält man den Niederschlag 15 bis 20 Tage lang zusammen mit einem grofsen Ueberschufs von phosphorsaurem Natron bei 80^0, so löst er sich allmälig zu einer blauen Flüssigkeit, in welcher er sich zu einem unlöslichen Doppelsalz umwandelt, das in kleinen platten Krystallen von prächtig blauer Farbe krystallisirt. Die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes ist ausgedrückt durch die Formel :

$$(3\,CoO,\ PO_5 + 2\,NaO,\ HO,\ PO_5) + 8\,HO.$$

Zur Abscheidung von Alkaloïden;

von *Ferdinand J. Mayer* in New-York.

Für die Pflanzenanalyse, und hauptsächlich Behufs Darstellung gröfserer Mengen solcher Basen, welche nicht leicht vermittelst mineralischer Alkalien fällbar sind, bedarf man eines Verfahrens, durch welches solche Körper unmittelbar aus verdünnten Lösungen sich abscheiden lassen, ohne den zerstörenden Einflüssen der Wärme, Luft und von Aetzalkalien ausgesetzt zu sein, und womöglich eine langwierige Reinigung unnöthig werde.

Zu diesem Zwecke eignet sich besonders die von Sonnenschein und kürzlich wieder von Husemann und Marmé beschriebene Methode der Fällung mittelst Phosphormolybdänsäure und die Phosphorwolframsäure von Schulze. Was Genauigkeit der Reaction anbelangt, lassen beide wenig zu wünschen übrig, und sind sie in dieser Beziehung zuweilen selbst der Methode vorzuziehen, welche ich sogleich beschreiben werde; nur trifft die letztere nicht so sehr der Vorwurf der Kostspieligkeit.

Planta's Reagens, das Jodquecksilberkalium, welches ich schon seit einiger Zeit bemüht bin in die Mafsanalyse einzuführen, und unter gewissen Umständen das Brom- und Cyanquecksilber, besitzt vor allen anderen den Vorzug, dafs es sehr leicht zu beschaffen, während die Ausfällung der Basen aus sauren Lösungen meistens eben so scharf ist und aufserdem das Ammoniak nicht zu gleicher Zeit abgeschieden wird.

Um einen vegetabilischen Extract zur Behandlung mit diesem Reagens zu bereiten, sollte derselbe stets direct aus dem Material oder aus einem wässerigen Auszuge mittelst

angesäuerten starken Weingeists dargestellt sein. Doch findet die Fällung eben so gut aus wässerigen Infusen oder Decocten statt; nur sind im letzteren Falle andere Bestandtheile gegenwärtig, die durch Verdampfen einer alkoholischen Lösung und nachheriges Versetzen mit Wasser beinahe ganz ausgeschieden werden. Die aus weingeistigen Tincturen erhaltenen wässerigen Lösungen enthalten meistens Chlorophyll, Fette und Harze, welche zum Theil mit der Quecksilberverbindung niederfallen, und sogenannten Extractivstoff, färbende Bestandtheile, die nicht weiter in Betracht kommen. Die erstgenannten sind nach der Zersetzung der Verbindungen leicht zu entfernen.

Zur Trennung der Alkaloïde von ihren Quecksilberverbindungen habe ich vermuthlich alle die in Vorschlag gebrachten Verfahren einer gründlichen Prüfung unterworfen, hauptsächlich diejenigen, in welchen das Quecksilber vermittelst einer Schwefelverbindung entfernt wird, durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und das zuerst von Liebig und Merck in Anwendung gebrachte Schwefelbaryum. Statt aller dieser möchte ich jetzt eine der Reactionen empfehlen, welche Heinrich Rose vor einiger Zeit zur Zersetzung des Jodquecksilbers vorschlug, nämlich *die Abscheidung des Quecksilbers im metallischen Zustande vermittelst einer alkalischen Lösung von Zinnoxydul.*

Die Niederschläge, wie sie in verdünnten schwach sauren Lösungen entstehen, wenn man sie mit einer Lösung von Sublimat in überschüssigem Jodkalium versetzt, sind ihrer Zusammensetzung nach sehr verschieden, kommen aber im Allgemeinen mit den Chlor- und Cyanquecksilberverbindungen überein. Mit wenigen Ausnahmen, wie bei Morphin, sind sie in Wasser sehr schwerlöslich; die meisten sind pulvrig; einige, wie die der flüchtigen Basen und der mehrerer Solaneen, sind harzig, und andere, wie die von Colchicin und Solanin,

sind schleimig und setzen sich weniger rasch ab. Alle lassen sich jedoch ziemlich leicht von dem gröfsten Theil der anhängenden Flüssigkeit befreien und sind dann ohne weiteres zur Zersetzung bereit.

Sind es Verbindungen von reinen oder einigermafsen gereinigten Basen und die Menge nicht zu grofs, und sind sie in Aether oder Chloroform löslich, so reibt man sie in einem Porcellanmörser ganz fein mit etwas einer klaren und möglichst neutralen Lösung von Zinnchlorür, und setzt dann entweder eine geklärte Lösung desselben Salzes in einer caustischen Lauge (Aetzkali, Chlorbaryum mit Aetznatron, oder auch Aetzbaryt), oder Lauge und dann Zinnchlorür zu, so dafs die Mischung immer stark alkalisch verbleibt. War der Niederschlag hinlänglich fein zertheilt oder gelöst, so ist die Reduction des Quecksilbers eine augenblickliche; man giefst die Mischung in ein geeignetes Gefäfs und behandelt sie wiederholte Male mit Aether oder Chloroform.

Ist das Alkaloïd ein in diesen Menstruis unlösliches, und man wird in ziemlich allen Fällen ein solches neben dem löslichen in dem Rückstande von der Behandlung mit Aether finden, so reibt man wie oben mit einer möglichst starken Lösung von Zinnoxydul in Aetzalkali zusammen, und sobald bei Ueberschufs von Alkali die Farbe der Mischung eine weifslich-graue bleibt, verdickt man sie mit pulverigem doppeltkohlensaurem Natrium und behandelt die breiige Masse dann mit möglichst starkem Weingeist. Aus der Lösung in dem letzteren findet die Abscheidung dann wie gewöhnlich statt.

Zur Wiedergewinnung des Jods versetzt man am Besten die schwach angesäuerten Lösungen mit Sublimatlösung, und stellt aus allem oder nur aus einem Theil des niederfallenden Jodquecksilbers Jodkalium, resp. frische Reagenslösung dar. Die ursprüngliche ausgefällte Flüssigkeit setzt, selbst wenn sie sauer geblieben, einen Theil des überschüssigen Queck-

silbers im metallischen Zustande ab, besonders wenn viel Zucker oder ähnliche Substanzen gegenwärtig sind. Dieselbe enthält fast immer krystallinische Körper, welche, nach Neutralisation mit Ammoniak, durch Gerbsäure gefällt werden.

Selbstverständlich ist, dafs sich auf dieses Verfahren zwei Aequivalentbestimmungen ergeben, die besonders für fractionirte Fällung Werth haben, nämlich an dem Gewichte des reducirten Metalles, und aus der Titrirung des Alkaloïdes mittelst Zehntelnormallösungen von Jodquecksilberkalium und der überschüssigen Haloïde durch Silber. Dasselbe Verfahren läfst sich auch zur Abscheidung gewisser basischer Derivate des Anilins verwenden.

New-York, College of Pharmacy, 7. Juli 1864.

Untersuchungen über Isomerie in der Benzoëreihe.

Vierte Abhandlung.

Ueber die isomeren Chlorbenzoësäuren;

von *F. Beilstein* und *F. Schlun.*

Schon früher wurde bei mehreren Reactionen die Bildung der Chlorbenzoësäure beobachtet, doch wurde erst in der neuesten Zeit dieser Körper einer gründlicheren Untersuchung unterworfen. So erhielt zuerst Herzog *) durch Behandeln

*) Brandes, Archiv d. Pharmac. d. Apothekervereins im nördl. Deutschland (1840), XXIII, 15.

der Benzoësäure mit Chlorgas im Sonnenlicht Chlorbenzoë-säure, ohne dieselbe indefs zu analysiren. Stenhouse *) beobachtete die Bildung der Chlorbenzoësäure beim Behandeln der Benzoësäure und Zimmtsäure mit Chlorgas, Chlorkalk oder chlorsaurem Kali und Salzsäure. Doch giebt er an, hierbei gewöhnlich Gemenge von ein-, zwei- und dreifach-gechlorter Säure erhalten zu haben, deren Trennung ihm nicht gelungen sei. Field **), der die Versuche von Stenhouse wiederholte, fand hingegen, dafs durch mehr-tägiges Sieden der Benzoësäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali sehr leicht reine Monochlorbenzoësäure erhalten werden kann.

Erst Chiozza ***) gab eine vollständigere Untersuchung über eine Chlorbenzoësäure, welche er durch Zerlegen des Salicylsäurechlorids mit Wasser erhalten hatte. Limpricht und v. Uslar †) stellten hierauf reine Chlorbenzoësäure aus Benzoëschwefelsäure dar und beobachteten dabei zugleich, dafs diese Säure in ihren Eigenschaften erheblich von dem Producte Chiozza's abwich. Kolbe und Lautemann ††) bestätigten diese Angaben und bezeichneten defshalb zum Unterschiede mit *Chlorsalylsäure* die Säure aus der Salicylsäure. Otto †††) gelang es, durch Zerlegen der Chlorhippursäure mit Salzsäure, sowie durch Behandeln der Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure eine Säure

---

*) Diese Annalen LV, 1. Ueber die früher (diese Annalen XLI, 50 und XLII, 268) von Scharling aus Harn dargestellte Chlorbenzoësäure siehe weiter unten.

**) Diese Annalen LXV, 55.

***) Daselbst LXXXIII, 317.

†) Daselbst CII, 259.

††) Daselbst CXV, 183.

†††) Daselbst CXXII, 143 u. 157.

$G^7H^5ClO^2$ darzustellen, welche identisch mit Chlorsalylsäure zu sein schien. Doch lieferte Benzoësäure aus Bittermandelöl bei gleicher Behandlung eine mit Chlorbenzoësäure aus Benzoëschwefelsäure identische Säure.

Endlich gelang es dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Dr. Wilbrand *), durch Zerlegen der Azo-Amidodracylsäure mit Salzsäure eine neue Säure $G^7H^5ClO^2$ darzustellen, die in ihren Eigenschaften erheblich sowohl von Chlorbenzoë- wie von Chlorsalylsäure abwich. Bedenkt man, dafs aufser in den angeführten Fällen noch bei einigen anderen Reactionen Säuren $G^7H^5ClO^2$ erhalten worden sind, und dafs, wie aus Obigem ersichtlich, unter scheinbar vollkommen übereinstimmenden Verhältnissen doch verschiedenartige Producte entstehen, so erscheinen alle diese Isomere in einem bunten Durcheinander **). Es war daher wohl wünschenswerth, sämmtliche und auf die verschiedenste Art erhaltenen Chlorbenzoësäuren einer sorgfältigen vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Wir haben diese Versuche ausgeführt und eine sehr einfache Beziehung der betreffenden Körper aufgefunden. Wir können schon hier mittheilen, dafs es uns gelungen ist, alle isomeren Chlorbenzoësäuren auf *drei* scharf von einander unterschiedene Verbindungen zurückzuführen. Diese drei Modificationen sind : *Chlorbenzoësäure, Chlorsalylsäure* und *Chlordracylsäure.*

Da es bei diesen Untersuchungen auf die Erkenntnifs der feinsten Unterschiede ankam, so haben wir uns zunächst chemisch reine Proben der bis jetzt als bestimmt von einander verschieden erkannten Säuren $G^7H^5ClO^2$ dargestellt und damit

---

*) Diese Annalen CXXVIII, 270.

**) Man vergleiche unter anderem die sorgfältige Zusammenstellung des hierauf Bezüglichen in Limpricht's Lehrbuch der org. Chemie, S. 811.

die bei verschiedenen Reactionen erhaltenen Chlorbenzoësäuren verglichen.

I. *Chlorsalylsäure* (aus Salicylsäure).

Limpricht und v. Uslar fanden den Schmelzpunkt dieser Säure bei „etwa 130°", Kolbe und Lautemann bei 140°, Kekulé bei 137°. Unsere Versuche ergaben übereinstimmend mit den Angaben Kekulé's 137° *).

Characteristisch für die Chlorsalylsäure ist, dafs dieselbe beim Erhitzen mit Wasser schmilzt. — Ihr Kalksalz enthält, wie schon Limpricht und v. Uslar, sowie Kekulé fanden, 1 Molecul Krystallwasser.

0,313 Grm. verloren 0,0285 HO.

	berechnet	gefunden
H^2O	9,3 pC.	9,1.

Chlorsalylsaurer Kalk unterscheidet sich von den isomeren Salzen durch seine viel gröfsere Löslichkeit in Wasser.

II. *Chlorbenzoësäure* (aus Benzoëschwefelsäure).

Limpricht und v. Uslar, sowie Kolbe und Lautemann gaben übereinstimmend an, dafs es ihnen nicht gelungen sei, diese Säure völlig farblos zu erhalten. Sehr leicht gelingt dieses indefs, wenn man die gefärbte Säure, wie Benzoësäure, durch Papier hindurchsublimirt. Man erhält

*) Wir müssen hier besonders hervorheben, dafs wir auf die *absoluten* Zahlenangaben keinen grofsen Werth legen. Wenn man bedenkt, wie roh die gröfstentheils in den Laboratorien benutzten Thermometer sind, so darf man sich über Differenzen von mehreren Graden in den Angaben verschiedener Beobachter nicht wundern. Wir haben *alle* Bestimmungen mit *demselben* Thermometer und in *demselben* Bade ausgeführt. Nur auf diese Weise war es uns möglich, mit völliger Sicherheit über die Identität der Schmelzpunkte zu entscheiden.

dann blendend weifse Krystallnadeln, die bei 153° schmelzen (nach Limpricht und v. Uslar bei etwa 140°, nach Kolbe und Lautemann bei 152°). Die Gegenwart einer verschwindend kleinen Beimengung kann übrigens den Schmelzpunkt der Chlorbenzoësäure ganz beträchtlich erniedrigen. Daraus erklären sich die später anzuführenden sehr erheblichen Differenzen in den Angaben darüber.

Chlorbenzoësäure schmilzt *nicht* unter Wasser. Ihr Kalksalz enthält übereinstimmend mit Limpricht und v. Uslar $1^1/_2$ Molecule Krystallwasser.

1) 0,533 Grm. verloren bei 150° 0,0733 HO.

2) 0,212 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,0335 CaO.

	berechnet		1)	2)
$C^7H^4ClO^2$	155,5	88,6	—	—
Ca	20	11,4	—	11,3
	175,5	100,0		
$1^1/_2$ H^2O	27	13,3 pC.	13,8	—
	202,5.			

Nur die *ganz reine* Säure liefert ein gut krystallisirendes Kalksalz. Zur genaueren Characterisirung desselben wurde die Löslichkeit in Wasser bestimmt.

21,2458 Grm. einer bei 12° gesättigten Lösung lieferten mit Oxalsäure gefällt 0,0405 CaO.

1 Theil chlorbenzoësaurer Kalk löst sich bei 12° in 82,7 Theilen Wasser.

III. *Chlordracylsäure aus Azo-Amidodracylsäure.*

Die reine Säure schmilzt bei 236 bis 237°. Sie sublimirt nicht wie die beiden vorhergehenden in Nadeln, sondern in Schuppen. Durch diese beiden Eigenschaften kann sie schon bei oberflächlicher Vergleichung erkannt werden. Ihr Kalksalz hat denselben Krystallwassergehalt, wie chlorbenzoësaurer Kalk $= C^7H^4ClCaO^2 + 1^1/_2 H^2O$.

1) 0,501 Grm. verloren bei 150° 0,067 HO.

2) 0,314 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,049 CaO.

	Berechnet	Gefunden	
		1)	2)
Wasser	13,3	13,4	—
Calcium	11,4	—	11,3.

Offenbar entsteht dieselbe Säure bei der Zersetzung des Chlorids der *Oxydracylsäure* durch Wasser.

---

1. *Chlorbenzoësäure aus Azo-Amidobenzoësäure.*

Griefs*), welcher diese Säure zuerst darstellte, spricht, gestützt auf die Krystallform und den Schmelzpunkt 152°, die Vermuthung aus, seine Säure möchte identisch sein mit der aus Benzoëschwefelsäure. Unsere Versuche erheben diese Vermuthung zur Gewifsheit. Wir fanden den Schmelzpunkt der Säure zu 153° und alle Eigenschaften derselben vollkommen übereinstimmend mit normaler *Chlorbenzoësäure.* Auch das Kalksalz war von chlorbenzoësaurem Kalk in nichts verschieden.

0,855 Grm. verloren bei 150° 0,1147 HO.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,3	13,4.

0,273 Grm. des trockenen Salzes lieferten 0,0435 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	11,4	11,4.

12,2167 Grm. einer bei 12° gesättigten Lösung des Kalksalzes gaben nach dem Fällen mit Oxalsäure 0,031 CaO.

Ein Theil chlorbenzoësaurer Kalk löst sich bei 12° in 82,4 Theilen Wasser.

2. *Chlorbenzoësäure aus Chlorhippursäure.*

Otto **) fand, dafs Chlorhippursäure sich beim Kochen

---

*) Diese Annalen CXVII, 14.

**) Daselbst CXXII, 148.

mit Salzsäure in Glycin und eine Säure $C^7H^5ClO^2$ spalte, welche indefs erheblich von der Säure aus Benzoëschwefelsäure abwich. Ihr Schmelzpunkt lag bei 127 bis 128°, sie schmolz beim Erhitzen unter Wasser, ähnelte also sehr der Chlorsalylsäure, doch enthielt ihr Barytsalz 2 Molecule Krystallwasser und unterschied sich dadurch wesentlich von Chlorsalylsäure. Otto hält daher das Zersetzungsproduct der Chlorhippursäure für eine besondere Modification der Chlorbenzoësäure. Unsere Versuche bestätigen diese Vermuthung nicht. Wir fanden die Säure aus Chlorhippursäure *vollkommen* identisch mit normaler Chlorbenzoësäure. Es ist nur äufserst mühsam, sich auf diesem Wege *chemisch reine* Chlorbenzoësäure zu verschaffen. Ganz geringe Beimengungen sind schon im Stande, die Eigenschaften derselben in der auffallendsten Weise zu verändern. Daraus erklären sich die von Otto beobachteten scheinbaren Abweichungen. Die von uns benutzte *Chlorhippursäure* verdanken wir der grofsen Güte des Herrn Dr. R. Otto in Greifswald. Nach dem von ihm vorgeschriebenen Wege wurde aus dem Rohproduct der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Hippursäure eine wenigstens annähernd reine Chlorhippursäure dargestellt und diese dann ohne weiteres durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte zerlegt. Die überdestillirte noch sehr unreine Chlorbenzoësäure wurde zunächst für sich wiederholt umkrystallisirt, dann an Kalk gebunden, das Kalksalz einer fortgesetzten partiellen Krystallisation unterworfen, und so fortgefahren, bis bei weiteren Reinigungsversuchen der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure sich nicht mehr änderte. Wir beobachteten auf diese Weise nach einander die Schmelzpunkte 106°, 114°, 126,5°, 133°, 137°, 138,5°, 140°, 142°, 147,5°, 150°, 152,5°, 152,5°, 152,5°.

Die nun schliefslich rein erhaltene Säure wurde noch einmal sublimirt und unterschied sich dann in nichts von

gewöhnlicher Chlorbenzoësäure. Sie hatte denselben Schmelzpunkt und schmolz *nicht* unter Wasser.

0,317 Grm. gaben 0,622 CO^2 und 0,093 HO.

	Berechnet	Gefunden
C^7	53,6	53,5
H^5	3,2	3,2
Cl	22,7	—
O^2	20,5	—
	100,00.	

Das aus dieser Säure dargestellte *Kalksalz* war durchaus identisch mit chlorbenzoësaurem Kalk.

0,621 Grm. verloren bei 140° 0,0825 HO.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,3	13,3.

Bekanntlich geht *Nitrobenzoësäure* innerlich eingenommen als *Nitrohippursäure* in den Harn über. Man durfte daher hoffen, auf diesem Wege auch aus Chlorbenzoësäure die Chlorhippursäure künstlich bilden zu können. Merkwürdigerweise gelingt dieses indefs nicht. Herr Prof. Meifsner gestattete uns freundlichst, einige Versuche darüber auf dem physiologischen Institute anzustellen. Einem Hunde wurden in 3 bis 4 Tagen 12 Grm. reiner Chlorbenzoësäure in Milch gerührt eingegeben. Den gesammelten Harn versetzte man mit etwas Kalkmilch, dampfte ein und fällte mit Salzsäure. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren des Niederschlages erhielten wir chemisch reine Chlorbenzoësäure, welche demnach den Organismus unverändert passirt hatte.

Scharling *) unterwarf die Mutterlauge von der Darstellung des salpetersauren Harnstoffs der Destillation und erhielt hierbei im Destillat eine Säure, welche er der Formel $C^7H^5ClO^2$ gemäfs zusammengesetzt fand. Offenbar verdankt diese Säure ihre Entstehung dem Gehalte des Harns an Hip-

*) Diese Annalen XLI, 48 u. XLII, 268.

pursäure und wird dieselbe daher mit gewöhnlicher Chlorbenzoësäure identisch sein.

3. *Chlorbenzoësäure aus Benzoësäure.*

a) *Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.* — Otto *), welcher die Versuche Field's wiederholte, fand, dafs auch bei anhaltender Behandlung der Benzoësäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali doch nur Monochlorbenzoësäure gebildet werde. Die Säure schmolz unter Wasser. Ihr Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Darstellungen gefunden 105°, 113°, 117°, 124°, 127°; wurde die Säure der Sublimation unterworfen, so erhöhte sich derselbe sogar auf 143°. Wurden aber alle diese Säuren mit Phosphorsuperchlorid behandelt und das destillirte Chlorid mit Wasser zersetzt, so resultirte stets eine Säure von 127° Schmelzpunkt. Als die Chlorbenzoësäure wiederholt mit wasserfreier Schwefelsäure behandelt wurde, wobei stets ein grofser Theil derselben unangegriffen blieb, schmolz die restirende Säure bei 147 bis 148°, d. h. genau bei derselben Temperatur, bei welcher nach Otto die Chlorbenzoësäure aus Benzoëschwefelsäure schmilzt. Als aber Otto Benzoësäure aus Bittermandelöl einer gleichen Behandlung unterwarf, erhielt er eine nicht unter Wasser schmelzende Säure, die bei 147 bis 148° schmolz.

Die bedeutenden Differenzen, welche Otto im Schmelzpunkte der Chlorbenzoësäure aus Benzoësäure fand (105 bis 148°), zeigen deutlich, dafs er nur selten ein vollkommen homogenes Präparat unter Händen gehabt hat. Er reinigte seine Säure durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Wir fanden dieses durchaus ungenügend. Es hängt der Chlorbenzoësäure stets, je nach dem Grade der Einwirkung, eine gröfsere oder kleinere Menge Benzoësäure

*) Diese Annalen CXXII, 157.

an, die sich durch blofses Umkrystallisiren aus Wasser nur schwer entfernen läfst, obgleich Chlorbenzoësäure bei weitem weniger löslich in Wasser ist, als Benzoësäure. Man erhält so nur unreine Präparate, die einen wechselnden Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der von Otto beschriebenen Säure zeigen. Schon durch die Elementaranalyse kann man sich in diesen Fällen von der Unreinheit des Productes überzeugen. Otto theilt keine Analysen der niedrig schmelzenden Säuren mit; es würde ihm sonst leicht gewesen sein, die bedeutenden Abweichungen zu erklären.

Wir haben das Product der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Benzoësäure zunächst wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, dann an Kalk gebunden, das Kalksalz durch häufiges Umkrystallisiren gereinigt und daraus endlich die Säure abgeschieden. Bei den verschiedenen Prüfungen ergab sich der Schmelzpunkt zu 100°, 115°, 123°, 130°, 136°, 140°, 144°, 147°, 149°, 151,5°, 152,5°, wo er sich dann durch weitere Reinigung nicht mehr änderte. Die Elementaranalyse ergab, dafs wir jetzt *reine* Chlorbenzoësäure unter Händen hatten.

0,301 Grm. gaben 0,592 CO^2 und 0,0885 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	53,67	53,64
H	3,20	3,27.

Diese Säure unterschied sich aber in nichts von normaler Chlorbenzoësäure. Das Kalksalz war durchaus übereinstimmend mit chlorbenzoësaurem Kalk.

0,634 Grm. verloren bei 140° 0,084.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,3	13,2.

Wenn Otto bei den verschiedenen Versuchen mit seiner Chlorbenzoësäure eine Erhöhung des Schmelzpunktes wahrnahm, so lag das also einfach an dem Umstande, dafs er eine immer reinere Säure erhielt. Sehr schlagend folgt dieses aus dem von ihm beobachteten Verhalten seiner Säure

gegen wasserfreie Schwefelsäure. Die hierbei unangegriffen bleibende Säure zeigte genau den Schmelzpunkt der Chlorbenzoësäure aus Benzoëschwefelsäure. Otto giebt aber selbst an, dafs sich Chlorbenzoësäure viel schwieriger mit Schwefelsäure verbindet, als Benzoësäure. Es ist also demnach klar, dafs bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure zunächst die etwa beigemengte Benzoësäure gebunden wird und dadurch nothwendig eine reinere Chlorbenzoësäure übrig bleibt. Bei der Behandlung der Benzoësäure aus Bittermandelöl mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhielt er zufällig gleich von Anfang an eine reinere Chlorbenzoësäure und er mufste daher die Eigenschaften dieser Säure übereinstimmend finden mit Chlorbenzoësäure aus Benzoëschwefelsäure.

b) *Mit Antimonsuperchlorid* *).— Aequivalente Mengen Benzoësäure und Antimonsuperchlorid werden in einem Kolben zusammengebracht und längere Zeit erhitzt. Es entweichen Ströme von Salzsäure und die Masse schmilzt zu einem gelben Oele zusammen. Nach vollendeter Einwirkung läfst man erkalten und übergiefst den festen Kuchen mit verdünnter Salzsäure und filtrirt. Der Rückstand wird mit überschüssiger Soda gehörig ausgekocht und die alkalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Die erhaltene Chlorbenzoësäure wird zwei- bis dreimal umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt 153° zeigt; sie ist dann völlig rein.

0,2247 Grm. gaben 0,4885 CO^2 und 0,065 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	53,6	53,2
H	3,2	3,2.

0,6065 Grm. des *Kalksalzes* verloren bei 110° 0,0805 HO.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,3	13,3.

*) Siehe Gerhardt, Traité III, 214.

Die auf diese Weise erhaltene Chlorbenzoësäure war demnach ebenfalls vollkommen identisch mit normaler Chlorbenzoësäure. Die beschriebene Methode eignet sich wegen der Leichtigkeit der Ausführung sehr zur Darstellung kleiner Mengen von Chlorbenzoësäure.

c) *Mit Chlorkalk.* — Stenhouse beobachtete, dafs beim Kochen der Benzoësäure mit Chlorkalklösung ein Gemenge von Mono-, Bi- und Trichlorbenzoësäure gebildet wird. Wir haben dieses bestätigt gefunden. Handelt es sich blofs um die Darstellung der Monochlorbenzoësäure, so darf man die Einwirkung des Chlorkalks nicht allzulange andauern lassen. Man fällt die filtrirte Lösung mit Salzsäure und reinigt die niederfallende Säure von der beigemengten Bichlorbenzoësäure durch Binden an Kalk und wiederholtes Umkrystallisiren des Kalksalzes. Der monochlorbenzoësaure Kalk ist in Wasser viel leichter löslich als bichlorbenzoësaurer Kalk. Die schliefslich abgeschiedene völlig reine Säure ist normale Chlorbenzoësäure von 153° Schmelzpunkt.

0,322 Grm. gaben 0,632 CO^2 und 0,094 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	53,6	53,5
H	3,2	3,3.

0,610 Grm. des *Kalksalzes* verloren bei 140° 0,0825 HO.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	13,3	13,5.

Diese Methode eignet sich, wie sich schon aus dem Obigen ergiebt, wenig zur Darstellung von Chlorbenzoësäure.

Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzoësäure in überschüssiger Kalilauge hatte St. Èvre *) eine Säure erhalten, welche er *Chlorniceïnsäure* nannte und nach der Formel $Є^6H^5ClΘ^2$ zusammengesetzt fand. Wie sich aber aus den Angaben St. Èvre's ergiebt, hatte er nur eine

*) Ann. de chim. et de phys. [3] XXV, 484.

unreine, etwas Bichlorbenzoësäure haltige Monochlorbenzoësäure unter Händen. Aufserdem fand E. Kopp *), dafs beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzoësäure in überschüssiger Natronlauge Monochlorbenzoësäure gebildet wird. Endlich zeigt Gerhardt an **), dafs Pisani in seinem Laboratorium St. Èvre's Säure dargestellt und durch sehr häufiges Umkrystallisiren daraus reine Chlorbenzoësäure abgeschieden habe. Pisani fand diese Säure identisch mit Chiozza's Chlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure) aus Salicylsäure. Zur Zeit als Pisani diese Versuche anstellte war nur die eine Modification der Säure $C^7H^5ClO^2$ — Chlorsalylsäure — bekannt. Man kannte damals noch nicht die feinen Unterschiede der isomeren Körper und daher konnte Pisani wohl bei oberflächlicher Vergleichung seine Säure mit Chlorsalylsäure für identisch halten. Dieses konnte um so leichter der Fall sein, als eine nicht vollkommen chemisch reine *Chlorbenzoësäure*, sich sehr ähnlich der Chlorsalylsäure verhält, wie wir schon oben gelegentlich der Versuche Otto's bemerkt haben. Nach den früheren Versuchen kann es aber keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs auch auf diese Weise aus Benzoësäure nur normale Chlorbenzoësäure gebildet wird, und wir haben es daher für überflüssig gehalten, St. Èvre's und Pisani's Versuche zu wiederholen.

4. *Chlorbenzoësäure aus Zimmtsäure.*

Stenhouse erhielt beim Kochen von Zimmtsäure mit Chlorkalklösung verschieden gechlorte Benzoësäuren, ein gleiches beobachtete E. Kopp ***) beim Behandeln einer alkalischen Lösung der Zimmtsäure mit Chlor. Indem wir

---

*) Laurent et Gerhardt, Compt. rend. des trav. de chim. 1847, p. 198.

**) Gerhardt, Traité III, p. 980.

***) Gmelin, Handbuch VI, 91.

genau die Vorschrift von Stenhouse befolgten und das abgeschiedene Säuregemenge in der schon öfter angeführten Weise reinigten, erhielten wir schliefslich normale, bei 153° schmelzende *Chlorbenzoësäure.* Es versteht sich dieses wohl ziemlich von selbst, da, wie Stenhouse fand, bei der Einwirkung des Chlorkalkes auf Zimmtsäure zunächst Benzoësäure gebildet wird, die Reaction also ganz auf den vorhin beschriebenen Fall 3. c. zurückzuführen ist.

0,401 Grm. der Säure gaben 0,788 CO^2 und 0,128 HO.

	Berechnet	Gefunden
C	53,6	53,6
H	3,2	3,5.

Das *Kalksalz* verlor bei 140° 13,4 pC. Wasser (berechnet 13,3 pC.).

Fassen wir das Ergebnifs unserer Versuche zusammen, so ergiebt sich das sehr einfache Resultat : „*wird aus Benzoësäure, oder einem Derivat der Benzoësäure* (Nitrobenzoësäure, Benzoëschwefelsäure) *oder auch nur aus einem Körper der Benzoësäure zu liefern im Stande ist* (Hippursäure, Zimmtsäure) *Chlorbenzoësäure dargestellt, so erhält man stets ein und dieselbe Verbindung*". Isomere Säuren Chlorsalyl- und Chlordracylsäure entstehen nur, wenn von anderen parallelen Reihen (Salicylsäure, Nitrodracylsäure) ausgegangen wird.

Was hier von den Chlorbenzoësäuren gesagt ist, gilt natürlich auch für die übrigen Substitutionsproducte der Benzoësäure. Während wir bisher nur *eine* Benzoësäure kennen, giebt es *drei* Chlorbenzoësäuren und also wohl auch drei Brom- und Jodbenzoësäuren; dafs es *drei* Nitrobenzoësäuren giebt, folgte schon aus den Versuchen Zinin's*), wird aber durch die Versuche des Herrn Sokoloff**) aufser allen Zweifel gesetzt.

Laboratorium in Göttingen, August 1864.

---

*) Diese Annalen CXXVI, 223.

**) Bulletin de l'academ. imp. de St.-Pétersbourg.

Ueber die Zersetzung der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure im Sonnenlicht;

von *W. Seekamp.*

Kolbe *) ist es vor Kurzem gelungen, die Cyanessigsäure darzustellen und diese durch Behandeln mit Kali in Malonsäure überzuführen :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2(\Theta N)\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_2\Theta_2 \\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - NH_3.$$

Die umgekehrte Reaction, nämlich die Spaltung der zweibasischen Säuren in Kohlensäure und die um ein Atom Kohlenstoff ärmere Säure der Fettsäuregruppe, möchte wohl auch von einigem Interesse sein :

$$\Theta_nH_{2n-2}\Theta_4 = \Theta\Theta_2 + \Theta_nH_{2n}\Theta_2.$$

Vor längerer Zeit zeigte ich **), dafs die Oxalsäure bei Gegenwart von Uranoxydsalzen im Sonnenlicht in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt. Zugleich bemerkte ich, dafs die Bernsteinsäure in gleicher Weise behandelt ebenfalls zersetzt wird. Da ich aber damals zu wenig Substanz angewandt, konnte ich über die entstandenen Producte keine weitere Mittheilung machen.

Es war vorauszusehen, dafs die Zersetzung in der obigen Weise stattfinden würde. Der Versuch hat diefs vollkommen bestätigt.

I. *Bernsteinsäure.* — Fünfprocentige Lösungen dieser Säure, denen ein Procent ihres Uranoxydsalzes zugesetzt war, wurden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald grün, nach und nach scheidet sich unter Ent-

---

*) Zeitschr. f. Chemie u. Pharm. VII, 117, diese Annalen CXXXI, 348; Hugo Müller in Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. VII, 146, diese Annalen CXXXI, 350.

**) Diese Annalen CXXII, 113.

wickelung von Kohlensäure bernsteinsaures Uranoxyd in Form eines grünen Pulvers aus. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden, wurde filtrirt, und um von der unzersetzten Säure zu trennen, dieselbe der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt. Auf diese Weise erhielt ich eine Säure, welche alle Eigenschaften der Propionsäure besafs.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Zahlen :

1) 0,4313 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,3166 Grm. Kohlensäure und 0,1108 Grm. Wasser.

2) 0,4494 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,2687 Grm. Silber.

	berechnet		
C_3	36	19,89	20,00
H_5	5	2,76	2,82
Ag	108	59,66	59,79
O_2	32	17,69	—
	181	100,00.	

II. *Brenzweinsäure.* — Die zu diesen Versuchen verwendete Säure wurde nach Kekulé's *) Angaben aus Citraconsäure mittelst Natriumamalgam gewonnen. Es wurde in derselben Weise, wie bei der Bernsteinsäure angegeben, verfahren. Die Reaction verlief in gleicher Weise. Aus dem erhaltenen Natronsalz wurde durch Destillation mit Schwefelsäure eine Säure von den Eigenschaften der Buttersäure erhalten.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Zahlen :

1) 0,8159 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,2850 Grm. Kohlensäure und 0,1076 Grm. Wasser.

2) 0,5060 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,2800 Grm. Silber.

*) Diese Annalen Supplementbd. II, 95.

	berechnet		
C_4	48	24,62	24,62
H_7	7	3,59	3,76
Ag	108	55,38	55,33
O_2	32	16,41	—
	195	100,00.	

Ueber einige Aether der zweiatomigen Alkohole;

von *Aug. Mayer* *).

Zweifach-benzoësaurer Propylenäther. — Wurtz erhielt den zweifach-benzoësauren Aethylenäther, indem er benzoësaures Silber mit Bromäthylen während einiger Zeit erhitzte. Läfst man in derselben Weise benzoësaures Silber auf Brompropylen einwirken und behandelt das Einwirkungsproduct mit Aether und kohlensaurem Natron, so erhält man eine Lösung von zweifach-benzoësaurem Propylenäther. Diese Aetherart scheidet sich in grofsen, gut ausgebildeten, farblosen oder etwas gelblichen Krystallen aus. Nach den von Friedel ausgeführten Bestimmungen sind diese Krystalle mit denen des zweifach-benzoësauren Aethylenäthers isomorph. Sie sind unlöslich in Wasser und wässerigen kohlensauren Alkalien, löslich in Aether und in Alkohol. Sie schmelzen bei 72° und destilliren oberhalb 300° unzersetzt über. Die Analyse führte für sie zu der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_3H_6 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O_2.$$

*) Compt. rend. LIX, 444.

Zweifach-benzoësaurer Amylenäther wird in ähnlicher Weise erhalten. Er krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner ätherischen Lösung in farblosen glänzenden Blättern, welche manchmal bis zu 3 Centimeter Länge erreichen. Leider liefs ihre Form keine krystallographische Bestimmung zu. Sie schmelzen bei 123°. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel

$$\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_7H_5O}\\ \mathrm{C_5H_{10}}\\ \mathrm{C_7H_5O}\end{array}\right\}\mathrm{O_2}.$$

Der zweifach-salicylsaure Aethylenäther wurde bereits durch Gilmer erhalten. Meine Beobachtungen über diese Verbindung stimmen mit denen des genannten Chemikers überein; nur bezüglich der Löslichkeit dieses Körpers in Aether weichen die von uns erhaltenen Resultate unter sich ab. Nach meinen Versuchen ist der zweifach-salicylsaure Aethylenäther löslicher in Aether als in Alkohol und wird er aus seiner alkoholischen Lösung nicht durch Aether ausgeschieden. Durch Wiederauflösen der bei der ersten Krystallisation erhaltenen Blätter erhält man diese Verbindung in grofsen farblosen oder gelblichen Prismen. Diese Krystalle schmelzen bei 83° und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der folgenden Formel:

$$\begin{array}{r}\left.\begin{array}{r}\mathrm{C_7H_4O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_4}\end{array}\right\}\mathrm{O_2}\\ \left.\begin{array}{r}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_7H_4O}\end{array}\right\}\mathrm{O_2}.\end{array}$$

Der zweifach-salicylsaure Propylenäther wird in ähnlicher Weise erhalten. Mit der Fortsetzung dieser Arbeit beschäftigt, hoffe ich bald detaillirtere Angaben machen zu können.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Ausgegeben den 4. Februar 1865.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIII. Bandes drittes Heft.

Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen;

von *Johannes Wislicenus.*

6. *Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf sogenannte wasserfreie Milchsäure.*

Bei der ersten Untersuchung der von ihm entdeckten wasserfreien Milchsäure beobachtete Pelouze *), dafs dieselbe beim Liegen in Ammoniakgas dieses absorbirt und, wie er meint, hierdurch in neutrales Ammonlactat übergeht. Laurent **) bestätigte den ersten Theil dieser Angabe, fand indessen, dafs sich aus dem Producte nicht, wie nach Pelouze's Ansicht angenommen werden sollte, die ganze Menge des Ammoniaks, sondern nur die Hälfte desselben als Ammoniumplatinchlorid wieder abscheiden läfst. In Folge dessen betrachtete er die Milchsäure als zweibasische Säure und gab ihr die Molecularformel $Ꝋ_6H_{12}Ꝋ_6$. Das Product der Einwirkung des Ammoniaks auf wasserfreie Milchsäure

*) Berzelius' Jahresber. XXV, 788; l'Institut No. 572, 418; diese Annalen LIII, 112.

**) Berzelius' Jahresber. XXVI, 422; Compt. rend. XX, 511.

$C_6H_{10}O_5$ war dann als Ammonsalz der Lactaminsäure aufzufassen, welche danach den Aminsäuren anderer zweibasischer Säuren durchaus entsprechen mufste.

Ist indessen, wie neuerdings als zweifellos richtig anzunehmen ist, die Molecularformel der Milchsäure nur $C_3H_6O_3$, so steht die Existenz einer Lactaminsäure $C_6H_{13}O_5N$ in entschiedenstem Widerspruch mit allen bekannten Analogieen; die wasserfreie Milchsäure sollte vielmehr, gleichgültig, ob sie das ächte Anhydrid der einbasischen Milchsäure, oder, wie ich früher *) andeutete, vielmehr ein Aether ist, bei der Einwirkung von Ammoniak gleiche Molecule von Lactamid und Ammoniumlactat entstehen lassen :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\ \left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}}_{\text{wasserfreie Milchsäure als Anhydrid}}O + 2\,H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Lactamid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\ NH_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{Ammonlactat}}$$

wie

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ CH_3\end{matrix}\right)\\ \left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ CH_3\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}}_{\text{Essigsäureanhydrid}}O + 2\,H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ CH_3\end{matrix}\right)\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Acetamid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ CH_3\end{matrix}\right)\\ NH_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{Ammonacetat}}$$

oder

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\ \left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}}_{\text{wasserfreie Milchsäure als Aether}}O + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right)\\ H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Lactamid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ C_2H_4\end{matrix}\right\}O\\ CO\end{matrix}\right)\\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Milchsäure}}$$

*) Diese Annalen CXXVIII, 60.

wie

$$\left.\begin{matrix}(\overset{''}{\Theta}\Theta \\ \Theta H_3) \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + H_3N = \left.\begin{matrix}(\Theta\Theta \\ \Theta H_3) \\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Essigsäureäther Acetamid Alkohol.

Es wird in letzterem Falle allerdings nicht Milchsäure frei werden, sondern Ammonlactat, da erstere sich sofort mit überschüssigem Ammon verbinden wird.

Laurent selbst hat schon die Entstehung des Lactamids und Ammonlactats (?) aus dem erwähnten Producte beobachtet, sieht aber beide Körper als Zersetzungsproducte seines lactaminsauren Ammons an. Erst beim Abdampfen der wässerigen Lösung, meint er, erfährt letztere eine Umsetzung. Es liegt mithin die Vermuthung sehr nahe, dafs Laurent überhaupt nur ein Gemisch von Lactamid mit Ammonlactat für sein vermeintliches Ammon-Lactaminat gehalten hat.

Für meine später zu veröffentlichenden Arbeiten über die Constitution der wasserfreien Milchsäure lag es mir daran, zunächst darüber in's Klare zu kommen, ob, wie zu vermuthen, beim Zusammentreffen von wasserfreier Milchsäure mit Ammoniak sogleich Lactamid und Ammonlactat entstehen, oder ob das erste Product ein anderes, und beide Körper Zersetzungsproducte desselben seien.

Ich führte zunächst die Einwirkung des Ammoniaks auf wasserfreie Milchsäure in derselben Weise, wie Laurent, d. h. in alkoholischer Lösung der letzteren, aus.

Reine Milchsäure wurde so lange auf 140 bis 150° erhitzt, bis das Gewicht constant geworden war, die Masse darauf in wenig absolutem Alkohol gelöst und vollkommen trockenes Ammoniakgas unter guter Abkühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Reichlicher Aetherzusatz brachte ebensowohl sogleich als nach eintägigem Stehen eine starke Fällung einer syrupdicken Masse hervor, während die klar gewordene ätherisch-alkoholische Lösung, welche bei neuem

Zusatz von wasserfreiem Aether sich nicht mehr trübte, beim Eindunsten im luftleeren Raume oder durch Abdestilliren der Flüssigkeit eine strahlig-blätterig krystallinische, bei 100° geschmolzene Masse, noch etwas gelblich gefärbt, hinterliefs. Dieselbe hatte durchaus das Aussehen von aus Milchsäure-äther oder Lactid dargestelltem Lactamid. Sie wurde zwischen Papier abgeprefst, und zur Entfärbung auf einer dicken Fliefspapierschicht liegend, mit einem durch öfteres Hineinhauchen innerlich befeuchteten Becherglase überdeckt. Die gelbliche Masse (Ammonlactat) nahm die Feuchtigkeit schnell auf und zog sich bald ganz in das Papier hinein, während schneeweifses Lactamid zurückblieb. Dasselbe wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. In Wasser und auch noch in Alkohol leicht, in reinem Aether schwerer löslich, entwickelte es beim Kochen mit starker Kalilauge Ammoniak unter Bildung von Kaliumlactat, gab aber, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Platinchlorid keinen Niederschlag. Die analytischen Resultate, welche ich weiter unten angeben werde, stimmten genau zur Formel des Lactamids.

Die zähe syrupartige Fällung wies sich ferner, auch wie vermuthet, als Ammonlactat aus. Sie wurde zunächst so oft in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt, bis die ätherische Flüssigkeit beim Verdunsten keine Spur von Lactamid mehr hinterliefs. Der syrupförmige Niederschlag gab in wässeriger Lösung mit wenig salzsaurer Platinchloridlösung versetzt sofort einen reichlichen Niederschlag von Platinsalmiak und hinterliefs nach dem Trocknen eine gummiartige, zerfliefsliche Masse — Ammonlactat. Da dasselbe sich zur Analyse nicht eignet, wurde es in Zinklactat verwandelt. Die concentrirte wässerige Lösung wurde in der Kälte mit zu voller Zersetzung unzureichender Salzsäuremenge vermischt und sofort mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten desselben

hinterblieb völlig chlorfreie Milchsäure, welche durch Kochen der wässerigen Lösung mit Zinkcarbonat in Zinklactat verwandelt wurde. Dieses wurde nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt.

Obgleich aus obigen Erfahrungen die Nichtexistenz von Laurent's Lactaminsäure zweifellos hervorgeht, so überzeugte ich mich doch noch durch besondere Versuche von der *augenblicklichen* Entstehung der beiden Producte bei der Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Milchsäure.

Es wurde zu diesem Zwecke wasserfreie Milchsäure, wie oben dargestellt, in viel wasserfreiem Aether gelöst und unter Abkühlung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Schon die erste Blase des letzteren brachte eine Trübung hervor, welche sich bei weiterem Zuleiten als höchst zähe gelbliche Masse am Boden sammelte. Dieser Niederschlag würde genau wie oben gereinigt, verhielt sich wie Ammonlactat und wurde in Zinklactat umgewandelt, während die mit Ammoniak übersättigte ätherische Lösung beim Verdunsten sofort ganz weifses Lactamid, das keiner weiteren Reinigung bedurfte, hinterliefs.

Das in beiden Fällen erhaltene Lactamid schmolz bei 74°. Denselben Schmelzpunkt zeigte aus Milchsäureäther und Ammoniak dargestelltes Lactamid. In höherer Temperatur verflüchtigte es sich unverändert.

Damit angestellte Analysen gaben folgende Resultate :

I. 0,2949 Grm. Lactamid aus alkoholischer Lösung der wasserfreien Milchsäure erhalten, lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,7425 Grm. Platinsalmiak, woraus 0,3289 Grm. Platin erhalten wurden (Stickstoff = 0,04651 Grm.).

II. 0,2581 Grm. aus ätherischer Lösung der wasserfreien Milchsäure dargestellten Lactamids gaben 0,6523 Grm. Platinsalmiak oder 0,2880 Grm. Platin (Stickstoff = 0,04086 Grm., resp. 0,040727 Grm.).

III. 0,2405 Grm. der auf letzterem Wege erhaltenen Substanz, mit vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,1704 Grm. Wasser

(Wasserstoff = 0,018933 Grm.) und 0,3557 Grm. Kohlensäure (Kohlenstoff = 0,097009 Grm.).

	Für Lactamid berechnet		Gefunden I.	II.	III.
C_3	36	40,45	—	—	40,34
H_7	7	7,87	—	—	7,87
N	14	15,73	15,77	15,81	—
O_2	32	35,95	—	—	—
	89	100,00.			

Mit dem auf beiden Wegen erhaltenen Zinklactat wurde je eine Krystallwasser- und Zinkbestimmung ausgeführt.

IV. 0,2614 Grm. des lufttrockenen Salzes, aus alkoholischer Lösung der wasserfreien Milchsäure, verloren bei 100° 0,0475 Grm. Wasser. Die restirenden 0,2139 Grm. trockenen Salzes hinterließen nach vorsichtigem Verbrennen 0,0713 Grm. Zinkoxyd (0,057216 Grm. Zink).

V. 0,2442 Grm., aus ätherischer Lösung der wasserfreien Milchsäure erhalten, verloren bei 100° 0,0442 Grm. Wasser. Die restirenden 0,2000 Grm. trockenen Salzes gaben 0,0665 Grm. Zinkoxyd (0,053364 Grm. Zink).

	lufttrockenes Zinklactat fordert :	Gefunden IV.	V.
H_2O	18,18	18,17	18,10
	trockenes Zinklactat fordert :		
Zn	26,75	26,75	26,68.

Laurent's Lactaminsäure existirt also nicht. Was er dafür gehalten, war ein Gemisch von gleichen Moleculen Lactamid und Ammonlactat.

7. *Succinylodimilchsäureäther.*

Reiner Milchsäureäther erwärmt sich beim Vermischen mit Succinyldichlorür sehr bemerkbar, wobei viel Salzsäure entweicht. Um das Product dieser Einwirkung leicht reinigen zu können, vermischte ich 1 Mol. des Succinyldichlorürs mit mehr als 2 Mol. Aethyllactat und erhitzte nach Beendigung der ersten Reaction eine Stunde lang auf 100°. Es war dann

in der That das Succinyldichlorür vollkommen in einen neuen Aether umgewandelt worden, welcher noch mit überschüssigem Milchsäureäther gemischt war. Zur Entfernung des letzteren wurde das Ganze mit eingesenktem Thermometer im Luftstrome auf 170° erhitzt, wobei Aethyllactat überdestillirte. Um den Rückstand, eine ölige Flüssigkeit, vollkommen von diesem zu befreien, wurde er mehrmals in Alkohol gelöst, durch Wasser niedergeschlagen und später im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, bis das Gewicht nicht mehr merklich abnahm.

Der so gereinigte Körper ist der *Succinylodimilchsäureäther* oder *Diäthyl-Succinylodilactat*, eine schwach gelblich gefärbte, nach der Destillation farblose, dicklich-ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, die sich mit Wasser nicht, mit Aether aber in jedem Verhältnisse mischt. Bei einem Barometerstande von 729,6^{mm} destillirt sie zwischen 300 und 304°, erst gegen Ende tritt schwache Zersetzung ein. Zur Analyse wurde die Substanz umdestillirt (I) und durch Destillation im luftverdünnten Raume (bei 150^{mm} Quecksilberdruck ging sie zwischen 170 und 175° über) gereinigt (II) verwendet.

I. 0,1643 Grm. gaben 0,1037 Grm. Wasser (0,011522 Grm. Wasserstoff) und 0,3147 Grm. Kohlensäure (0,085827 Grm. Kohlenstoff).

II. 0,1898 Grm. gaben 0,1183 Grm. Wasser (0,013144 Grm. H) und 0,3657 Grm. CO_2 (0,099736 Grm. C).

Daraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{22}O_8$:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{14}	168	52,83	52,24	52,55
H_{22}	22	6,92	7,01	6,93
O_8	128	40,25	—	—
	318	100,00.		

Durch Substitution der negativen Alkoholwasserstoffatome zweier Milchsäuremolecule durch das bivalente Succinyl werden dieselben also zu einem Molecule vereinigt :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H}_4\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right) = 2\left\{\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H}_4\Theta_2\\ \left\{\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_4\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,HCl.$$

Wurtz und Friedel *) haben angegeben, durch Erhitzen von Dikaliumsuccinat, Aethylchlorpropionat und Alkohol auf 200° eine Verbindung erhalten zu haben, welche nach der Analyse „Diäthyl-Dilactylsuccinyläther“, unser Diäthyl-Succinylodilactat, zu sein schien und welche bei 250 bis 270° destillirte. Diese Siedepunktsbestimmung läfst mich glauben, dafs jener Aether, obwohl er nach der Entstehungsweise allerdings die vermuthete Substanz sein mochte, doch noch keineswegs rein gewesen ist. Wie Wurtz und Friedel habe auch ich in einer nicht ganz reinen Portion des Diäthyl-Succinylodilactates, derjenigen, welche zu Analyse I verwendet wurde, kleine Krystalle sich absetzen sehen. Die reinere Substanz steht jedoch bereits über ein Jahr ohne Spur einer Krystallbildung.

8. *Ueber die Benzoylomilchsäure.*

In der letzten Mittheilung über meine Studien zur Geschichte der Milchsäure **) kündigte ich die Veröffentlichung von Arbeiten über die Benzoëmilchsäure an ***), welche ich damals begonnen hatte, um zu einem bestimmten Urtheile über die Constitution dieser Säure zu gelangen. Strecker †) betrachtet sie als Benzoësäure, von deren intraradicalen Wasserstoffatomen das eine durch das Radical $C_6H_5O_4$ der einbasisch gedachten Milchsäure vertreten ist. Es war vornehmlich ihre äufsere Aehnlichkeit mit der Benzoësäure,

*) Ann. chim. phys. LXIII, 101.

**) Diese Annalen CXXVIII, 1.

***) Daselbst CXXVIII, 39.

†) Daselbst XCI, 366.

welche ihn zu dieser Ansicht führte. Kolbe *) schlofs sich später im Wesentlichen derselben Meinung an, indem er die Benzoëmilchsäure für Benzoësäure hält, in welcher ein Wasserstoffatom durch Oxypropionyl substituirt ist :

$$HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2] \end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O.$$

Ich habe an der citirten Stelle darauf aufmerksam gemacht, wie gemäfs dieser Anschauung die Benzoëmilchsäure ganz anderer Constitution sein müfste, wie die von Wurtz und Friedel entdeckte Butyromilchsäure und wie die Acetylomilchsäure, welche nach Entstehung und Eigenschaften als Aether der Buttersäure und Essigsäure aufzufassen sind, in welchen die Milchsäure die Rolle des Alkohols spielt, und deren Formeln nach Kolbe's Schreibweise nicht wohl andere als

$$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ (C_6H_7)[C_2O_2],\ O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O \quad \text{Butyrylomilchsäure}$$

und $$HO\,.\,C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ (C_2H_3)[C_2O_2],\ O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2],\ O \quad \text{Acetylomilchsäure}$$

sein können. Ich suchte ferner zu zeigen, wie nach ihren Eigenschaften, namentlich ihrer Zersetzungsweise, die Benzoëmilchsäure den genannten Säuren analog zu sein scheine und sich auch ihre bisher einzige Entstehungsweise mit dieser Ansicht recht wohl vertrage, da beim Zusammenerhitzen von Säuren mit Alkoholen sich zusammengesetzte Aether bilden. Aehnlich wie nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\\text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethyl-Acetat gebildet wird, kann auch die Benzoëmilchsäure sich bilden :

---

*) Diese Annalen CXIII, 234.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O + \left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. = \left(\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ \overset{\prime\prime}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{CO}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Zur Entscheidung zwischen dieser und der von Strecker und Kolbe ausgesprochenen Ansicht habe ich eine Reihe von synthetischen Versuchen angestellt, welche sämmtlich darauf hinaus gingen, die Benzoylomilchsäure auf den für die Bildung zusammengesetzter Aether characteristischen Wegen, also ähnlich wie Butyrylo- oder Acetylomilchsäure, darzustellen.

a) *Oelförmige Benzoylomilchsäure.* — Bevor ich zu den betreffenden Arbeiten übergehe, mufs ich noch einiger Versuche Erwähnung thun, welche eigentlich nicht direct durch den leitenden Zweck geboten waren, die ich indessen durch einige in der Natur der Benzoëmilchsäure noch vorhandene Dunkelheiten anzustellen gezwungen wurde. Ich beobachtete nämlich bei den später zu beschreibenden neuen Weisen der Bereitung der Benzoëmilchsäure, dafs dieselbe sich beim Umkrystallisiren aus Wasser regelmäfsig zum Theil in ölförmigen Tropfen ausschied, welche beim Erkalten nicht krystallinisch erstarrten. Wenn das Verhalten der Benzoëmilchsäure gegen Wasser und beim Umkrystallisiren durch seine Aehnlichkeit mit dem der Benzoësäure dazu führte, erstere als ein Substitutionsproduct der letzteren anzusehen, so konnte die Vermuthung sich aufdrängen, in dieser ölförmigen Säure liege vielleicht die von mir gemeinte benzoylisirte Milchsäure, eine andere als Strecker's lactylisirte Benzoësäure, vor. Bei der Darstellung einer Portion Benzomilchsäure nach Strecker's Methode, welche ich vornahm, um die von mir auf den eingeschlagenen neuen Wegen erhaltene Säure mit ihr vergleichen zu können, machte ich zunächst betreffs der Ausscheidung der nach Vorschrift gereinigten Säure aus

heifser wässeriger Lösung ganz dieselbe Beobachtung — ein grofser Theil setzte sich regelmäfsig in nicht erstarrenden öligen Tropfen ab.

Auch Socoloff und Strecker *) haben dieses Verhalten schon beobachtet, erwähnen es aber nur ganz nebenbei ohne weitere Angaben. In seiner späteren Arbeit kommt Strecker **) auf diese Thatsache nicht zurück, führt aber an, dafs die geschmolzene Säure beim Erkalten flüssig bleibe und nach längerer Zeit erst krystallinisch erstarre. Es kann danach zunächst die Vermuthung aufsteigen, die ölförmig aus erkaltender wässeriger Lösung abgeschiedene Säure möge mit der geschmolzenen krystallinischen Benzoëmilchsäure identisch sein; ich überzeugte mich indessen durch die ersten Versuche schon vom Gegentheil. Während nämlich die geschmolzene Säure, wenn sie auch in reinen Gefäfsen sich längere Zeit flüssig erhält, sehr schnell, in einigen Minuten krystallinisch erstarrt, sobald man einen Krystall damit in Berührung bringt, so bleibt die ölförmig abgeschiedene auch dann noch lange Zeit flüssig, krystallisirt nur sehr allmälig und braucht mehrere Monate Zeit, bis sie vollkommen fest wird. Wurde nun durch diese Verschiedenheit des Verhaltens die Existenz und gleichzeitige Entstehung zweier verschiedener, metamerer Benzoëmilchsäure, einer lactylisirten Benzoësäure und einer benzoylisirten Milchsäure, zunächst anscheinend höchst plausibel, so zeigten weitere Versuche doch bald, dafs ein solcher innerer Unterschied zwischen der krystallinischen und ölförmigen Säure nicht bestand.

Ich bereitete gröfsere Mengen der ölförmigen Säure, indem ich nach Strecker's Angabe gleiche Molecule von Benzoësäure und Milchsäure allmälig auf 200° erhitzte und

---

*) Diese Annalen LXXX, 43.

**) Daselbst XCI, 359.

das Gemisch einige Stunden lang auf dieser Temperatur erhielt. Nach völligem Erkalten wurde das Product mit der Lösung einer Sodamenge gekocht, welche nicht viel über die Hälfte der gebildeten Benzomilchsäure zu sättigen vermochte, die erkaltete, von dem Rückstand abgegossene Lösung mit immer neuen Portionen Aether geschüttelt, bis die letzte keine saure Reaction mehr annahm, der gelöste Aether durch Kochen entfernt und das Salz durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Die abgeschiedene Säure wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Im Anfange schieden sich immer ölige Tropfen aus, nach einiger Zeit folgten dann auch Krystallhaufen, in welche sich erstere hineinsogen, ohne dadurch selbst fest zu werden. Zur Scheidung beider wurde das Gemenge zwischen zu dicken Bäuschen zusammengelegtem Filtrirpapier im Anfange gelinde, später stark geprefst. Das Oel drang vollkommen in das Papier ein, während krystallinische Benzomilchsäure zurückblieb, welche nach wiederholtem Abpressen zwischen reinem Papier, zuletzt nach Anfeuchten mit etwas Alkohol, alle Eigenschaften der Strecker'schen Benzomilchsäure zeigte.

Aus den mit dem Oele durchtränkten Papierschichten wurde dasselbe, nachdem die mit den Krystallen unmittelbar in Berührung gewesenen Blätter entfernt waren, durch Aether ausgezogen und hinterblieb nach dem Verdunsten wieder unverändert als ölige Flüssigkeit.

In kochendem Wasser löst sich dieselbe in gröfserer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten als starke Trübung, welche sich wieder zu Oeltropfen sammelt, aus, ohne dafs sich jetzt Krystalle absetzen. Nur wenn das Kochen mit Wasser lange Zeit fortgesetzt wird, entstehen in der erkaltenden Lösung mit den Tropfen auch Krystalle, nun aber nicht mehr krystallinische Benzomilchsäure, sondern durch Zersetzung gebildete Benzoësäure; während die wäs-

serige Flüssigkeit eine entsprechende Menge von freier Milchsäure enthält.

Nach zweimaliger Ausscheidung aus heifser wässeriger Lösung wurde das Oel in wenig wasserfreiem Aether gelöst, und in kleinen flachen Schälchen zuerst an der Luft und später neben Schwefelsäure im Vacuum der Aether und das etwa von Anfang an adhärirende Wasser verdunstet. Das Trocknen unter der Luftpumpe wurde so lange fortgesetzt, bis sich innerhalb zwölf bis vierundzwanzig Stunden kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar machte, und das hellgelbliche, vollkommen homogene Oel dann analysirt.

Bei der Verbrennung gaben :

I.	0,2578 Grm. Substanz	0,1283	Wasser	und 0,5327	Kohlensäure.
II.	0,2054 „ „	0,1050	„	„ 0,4279	„
III.	0,1867 „ „	0,0906	„	„ 0,3882	„

Diese Analysen führen auf die Formel $C_{10}H_{12}O_5$:

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	Mittel
C_{10}	120	56,60	56,35	56,82	56,71	56,63
H_{12}	12	5,66	5,53	5,68	5,39	5,53
O_5	80	37,74	—	—	—	37,84
	212	100,00				100,00.

Die ölige Säure unterscheidet sich daher von der Benzoëmilchsäure durch einen Mehrgehalt von H_2 und O. Dafs dieses wirklich nur als Wasser der Säure angelagert ist und nicht etwa eine neue Säure vorliegt, ergab sich aus der Analyse des Silbersalzes, zu dessen Darstellung die Säure zuerst an Natron gebunden wurde. Um jede Zersetzung zu vermeiden, erwärmte ich die ölförmige Säure nur gelinde mit einer zur Neutralisirung nicht genügenden Sodalösung und entfernte nach vollendeter Einwirkung alle freie Säure durch Schütteln mit Aether. Als jede Spur des letzteren durch Kochen entfernt war, wurde durch Silbernitrat ein

weifses Silbersalz gefällt, welches aus kochendem Wasser ganz wie das Silbersalz der krystallinischen Benzomilchsäure in feinen Nadeln krystallisirte.

Im Dunkeln unter der Luftpumpe getrocknet, gaben 0,1724 Grm. desselben beim Verbrennen 0,0462 Grm. Wasser, 0,2508 Grm. Kohlensäure und 0,0623 Grm. Silber, welches im Schiffchen zurückblieb.

Das Salz war also in der That gewöhnliches Silberbenzoylolactat :

	berechnet		gefunden
Θ_{10}	120	39,87	39,67
H_9	9	2,99	2,98
Ag	108	35,88	36,14
Θ_4	64	21,26	21,21
	301	100,00	100,00.

Die ölförmige Benzomilchsäure mufs danach durch die Formel $\Theta_{10}H_{10}\Theta_4 + H_2\Theta$ ausgedrückt werden, verhält sich also zur Benzomilchsäure wie die nicht krystallisirende Verbindung der Essigsäure mit einem Molecul Wasser zur Eisessigsäure, oder die entsprechende wasserhaltige Valeriansäure zum eigentlichen Hydrat derselben. Einen weiteren Beweis für diese Relation lieferte ferner die Beobachtung, dafs bei genauer Zersetzung der gereinigten Lösung des Natronsalzes der ölförmigen Säure mit Salzsäure sich krystallinische Benzoëmilchsäure mit dem Schmelzpunkte 112° und allen sonstigen characteristischen Eigenschaften derselben ausschied.

Wird die ölförmige Säure mit Alkalilauge gekocht, so zersetzt sie sich sehr bald. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich beim Ansäuern mit Chlorwasserstoff Benzoësäure aus, welche bei 120° schmilzt und bei 100° schon sublimirt. Die Lösung giebt nach dem Verdampfen an Aether eine Säure ab, welche beim Abdestilliren desselben syrupförmig, mit Wasser mischbar zurückbleibt. Sie wurde in das Zink-

salz verwandelt, welches in allen Eigenschaften mit gewöhnlichem Zinklactat übereinstimmte. Dafs die ölförmige Säure auch durch blofses längeres Kochen mit Wasser diese Zersetzung erlitt, habe ich oben schon erwähnt.

Bei monatelangem Stehen beginnt in der reinen ölförmigen Benzoylomilchsäure eine geringe Krystallbildung, welche ganz allmälig zunimmt, indessen gegenwärtig nach mehr als einem ganzen Jahre noch nicht alles Oel verwandelt hat. Bringt man ein kleines Kryställchen dieser Art in eine frisch dargestellte Portion des Oeles, so schreitet von diesem aus die Krystallisation alsbald sehr allmälig fort, während eine daneben stehende Portion monatelang sich völlig homogen erhält. Während dieser Krystallisation nimmt unter der Luftpumpe das Gewicht der Säure etwas ab. Um zu untersuchen, ob die unter der Luftpumpe ausgeschiedene Krystallmasse Benzoësäure oder Benzomilchsäure sei, trennte ich sie wie oben von dem noch gebliebenen Oele. Sie zeigte den Schmelzpunkt 112° und sublimirte bei 100° zwischen zwei Uhrgläsern nicht, war also krystallinische Benzomilchsäure. Dafs die Zersetzung während der Krystallisation in der That nicht tiefer als bis zur Wasserabscheidung geht, zeigte sich noch dadurch, dafs die halb krystallisirte Masse an Wasser keine Milchsäure abgab.

Anders verhält sich die ölige Benzomilchsäure, wenn man das bei der Krystallisation frei werdende Wasser nicht sogleich entfernt, also nicht im luftleeren Raume oder im Exsiccator, sondern an feuchter Luft stehen läfst. In diesem Falle beobachtete ich allmälige Gewichtszunahme. Wasser nahm nun freie Milchsäure auf, während die rückständigen Krystalle gröfstentheils aus Benzoësäure bestanden. Es war hier also eine weitergehende Zersetzung eingetreten :

$$\underset{}{\Theta_{10}H_{12}\Theta_5} = \underset{\text{erstes Stadium}}{\Theta_{10}H_{10}\Theta_4 + H_2\Theta} = \underset{\text{zweites Stadium.}}{\Theta_7H_6\Theta_2 + \Theta_3H_6\Theta_3}$$

Die frei gewordene Milchsäure hatte durch Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft die Gewichtszunahme verursacht.

Ueber die Veranlassung der Entstehung der ölförmigen Säure bin ich nicht vollkommen klar geworden. Dafs eine solche besondere Veranlassung vorliegen mufs, geht daraus hervor, dafs beim Umkrystallisiren der rohen, nach Strecker dargestellten Säure auch die wasserfreie krystallinische Art neben dem Oele entsteht, dafs ganz reine krystallinische Säure beim Erkalten einer heifsen wässerigen Lösung sich, so weit meine Erfahrung reicht, nur krystallinisch wieder ausscheidet, und dafs ich ferner bei der Zersetzung des reinen Natriumbenzoylolactates mit Salzsäure die krystallinische und nicht die ölförmige Säure erhielt. Fast möchte ich vermuthen, die Gegenwart freier Milchsäure, welche bei den von mir beobachteten Entstehungen der ölförmigen Säure stets vorhanden war, sei dabei von Bedeutung. Da indessen mein Zweck bei diesen Arbeiten wesentlich ein anderer war und ich die Untersuchung der ölförmigen Benzomilchsäure nur vorgenommen hatte, um die Beweisführung, auf welche es hauptsächlich ankam, nicht mit Unsicherheiten behaftet zu lassen, die sich auf die Dunkelheit der Natur der öligen Säure gründeten, so gab ich die volle Aufklärung jener Veranlassung auf.

b) *Aethyl-Benzoylolactat.* — Ich hatte Anfangs den Plan, zur Benzomilchsäure auf demselben Wege zu gelangen, wie früher zur Acetylomilchsäure *), und stellte daher zuvörderst den Benzomilchsäureäther durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Aethyllactat dar. Mischt man ein Molecul des ersteren mit etwas mehr als einem Molecul des letzteren, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam

---

*) Diese Annalen CXXV, 57.

Einwirkung unter Bildung von Chlorwasserstoff statt; erhitzt man das Gemenge indessen in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°, so ist die Umsetzung in einer Stunde schon vollendet. Beim Oeffnen der Spitze entweicht Salzsäure unter starkem Druck; ein Theil des Gases bleibt im Röhreninhalte zurück, kann aber leicht entfernt werden, wenn durch denselben in einer Retorte bei etwa 100° ein schneller Luftstrom geleitet wird. Die Flüssigkeit wurde sodann destillirt. Zwischen 150 und 160° ging überschüssiges Aethyllactat über; das Thermometer stieg dann schnell auf 275° und hierauf destillirte bis 285° der Rest fast ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Aus diesem Destillate wurde durch Fractionirung der reine Benzomilchsäureäther bei 288° (corrigirt) als eine vollkommen farblose, ölige, schwach riechende, in Wasser unlöslich untersinkende, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit erhalten, welche auf Papier einen Fettfleck hervorbringt, der indessen nach mehrwöchentlichem Liegen an der Luft vollständig wieder verschwindet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_4$, denn bei der Verbrennung gaben :

I. 0,1842 Grm. Substanz 0,1010 Wasser und 0,4872 Kohlensäure.
II. 0,1527 „ „ 0,0888 „ „ 0,3623 „

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	64,86	64,73	64,71
H_{14}	14	6,31	6,09	6,46
O_4	64	28,83	29,18	28,83
	222	100,00	100,00	100,00.

Nach seiner Entstehungsweise kann dieses Aethyl-Benzoylolactat nur der Aether der benzoylisirten Milchsäure sein :

$$\left(\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\ C_2''H_4\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{l}C''O\\ C_2H_5\end{array}\right\}O\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}C_7H_5O\\ Cl\end{array}\right\} = \left(\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_7H_5O\\ C_2''H_4\end{array}\right\}O\\ \left.\begin{array}{l}C''O\\ C_2H_5\end{array}\right\}O\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}H\\ Cl\end{array}\right\}$$

Die Hoffnung, aus diesem Körper die Benzoylomilchsäure eben so wie früher die Acetylomilchsäure aus dem Aethyl-Acetylolactat zu gewinnen, erfüllte sich nicht. Als ich den Aether mit dem drei- bis fünffachen Volum Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° erhitzte und von Stunde zu Stunde erkalten liefs, um den Fortschritt der Zersetzung zu beobachten, bemerkte ich, dafs die ätherische Schicht sich nach bemerkbarer Abnahme bald in unveränderter Menge erhielt und die erwarteten Krystalle von Benzoëmilchsäure sich nicht ausschieden. Nach zehnstündigem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, die ätherische und wässerige Schicht von einander getrennt und erstere destillirt. Bei 210,5° ging bei Weitem der gröfste Theil über (731,5^{mm} Druck), während ein geringer, beim Erkalten krystallisirender Rückstand blieb, welcher für sich bei 250° überging, nach der Destillation bei 121° schmolz, bei 100° sublimirte, ganz wie Benzoësäure roch und in der That nichts anderes als diese war. Ein Theil derselben war indessen noch in dem Destillat enthalten, dem sie durch Schütteln der Auflösung in Aether mit Soda völlig entzogen werden konnte. Nachdem der Aether abdestillirt war, wurde die nun neutrale Flüssigkeit nochmals destillirt und ging bei 210,5° vollständig über. Es war nach allen Eigenschaften reines Aethylbenzoat und gab beim Zusammenstehen mit Ammonflüssigkeit bald deutliche Krystalle von Benzamid. Eine Analyse habe ich unterlassen zu können geglaubt.

Der wässerige Theil des Röhreninhalts wurde zuerst im Wasserbade zum Syrup eingedampft, wobei sich mit den Wasserdämpfen noch etwas Benzoësäure verflüchtigte, dann die stark saure Flüssigkeit mit etwas Wasser gemischt und mit Zinkcarbonat kochend neutralisirt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich Zinklactat in grofsen Mengen aus.

0,2265 Grm. der lufttrockenen Krystalle verloren bei 110° 0,0410 Grm. Wasser oder 18,10 pC. Das zurückbleibende trockene Salz (0,1855 Grm.) hinterliefs bei vorsichtigem Verbrennen 0,0614 Grm. Zinkoxyd, woraus sich ein Zinkgehalt von 26,56 pC. berechnet. Gewöhnliches Zinklactat soll 18,18 pC. Krystallwasser und das trockene Salz 26,75 pC. Zink enthalten.

Der Hauptsache nach zerfällt also das Aethyl-Benzoylo-glycolat beim Erhitzen mit Wasser in Milchsäure und Aethylbenzoat, jedoch wird auch ein Theil des letzteren weiter in Benzoësäure und Alkohol zerlegt :

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{C_7H_5\Theta} \\ \left(\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C_2H_4}} \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C\Theta}}\end{array}\right. \\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta \\ \\ \Theta\end{array} + \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta = \left.\begin{array}{l}\mathrm{H} \\ \left(\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\mathrm{C_2H_4}} \\ \overset{\prime\prime}{\mathrm{C\Theta}}\end{array}\right. \\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta \\ \\ \Theta\end{array} + \left.\begin{array}{l}\mathrm{C_7H_5\Theta}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{array}\right\}\Theta \text{ u. s. w.}$$

Auch beim Acetylomilchsäureäther habe ich früher, allerdings nur zum geringsten Theile, diese Art der Zersetzung unter Bildung von Essigsäureäther beobachtet, während meist Acetylomilchsäure entstand.

Der Beweis, dafs der vorliegende Benzomilchsäureäthyläther wirklich der der Strecker'schen Benzomilchsäure sei, war hiermit noch nicht geleistet, also auch der Nachweis nicht geführt, dafs letztere durch Substitution von Benzoyl für das Alkoholwasserstoffatom der Milchsäure entstanden gedacht werden mufs. Es läfst sich indessen der Benzomilchsäureäther aus Strecker's Benzomilchsäure darstellen, und damit ist das fehlende Glied in jenem Schlusse gegeben.

Reines Silberbenzoylolactat, aus krystallisirter, nach Strecker's Verfahren dargestellter Benzomilchsäure dargestellt, wurde mit etwas mehr als einem Molecul Aethyljodür gemischt. Es trat alsbald unter Ausscheidung von Silberjodür so starke Erhitzung ein, dafs durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser abgekühlt werden mufste, um die stürmische Einwirkung zu mäfsigen. Durch reinen Aether wurde ein flüssiges Umsetzungsproduct vom Jodsilber abgeschieden, die ätherische Flüssigkeit zuerst aus dem Wasserbade, der

Rückstand dann aus der Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt. Bei 205 bis 210° ging eine ganz geringe Menge Aethylbenzoat über; die Hauptportion destillirte, als das Thermometer 265 bis 270° zeigte. Diese nochmals fractionirt, gab zwischen 282 und 288° (corrigirt) eine farblose, dicklich-ölige Flüssigkeit von demselben eigenthümlichen Geruch wie das auf dem ersten Wege dargestellte Aethyl-Benzoylolactat. Durch Kochen mit Alkalilauge trat wie früher Zerlegung in Milchsäure und Benzoësäure ein; beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstand ebenfalls wieder Benzoësäureäther neben Milchsäure und wenig Benzoësäure. Anstatt eine Elementaranalyse anzustellen, nahm ich einen quantitativen Spaltungsversuch vor, welcher zu folgenden Resultaten führte :

0,70 Grm. des auf letzterem Wege erhaltenen Aethers wurden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge in einem Kolben mit aufwärts gerichtetem Kühler drei Stunden lang gekocht, aller Alkohol bei öfterem Wasserzusatz abdestillirt, bis zuletzt das Thermometer den Siedepunkt von 102° zeigte, durch Salzsäure genau zersetzt (die Volummenge wässeriger Salzsäure war vorher durch Neutralisation einer gleich grofsen Volummenge alkoholischer Kalilösung, wie zur Zersetzung angewendet wurde, genau bestimmt), auf 0° erkaltet und dann die Flüssigkeit mit den Benzoësäurekrystallen auf ein Filter gebracht. Die ablaufende Chlorkaliumlösung von 0° mafs 25 Cubikcentimeter. Hierauf wurde der Rest der Krystalle mit gesättigter Benzoësäurelösung nachgespült, das Filter mit eben solcher ausgewaschen und darauf an der Luft getrocknet. Zwischen zwei gut schliefsenden Uhrgläschen wurde die Benzoësäure schnell geschmolzen und dann gewogen. Ihre Menge betrug 0,3292 Grm. Nimmt man an, die 25 CC. chlorkaliumhaltiges Wasser von 0° hätten eben so viel Benzoësäure gelöst enthalten als 25 CC. Wasser von gleicher Temperatur (0,0416 Grm.), so stellt sich die Ge-

sammtmenge der durch Spaltung erhaltenen Benzoësäure auf 0,3708 Grm., während nach der Rechnung 0,3847 Grm. hätten gewonnen werden sollen, gewifs eine genügende Uebereinstimmung.

Der Nachweis der Identität des Benzomilchsäureäthers aus Benzomilchsäure mit dem aus Milchsäureäther gewonnenen ist, meiner Meinung nach, durch vorstehende Versuche mit genügender Sicherheit geführt, um die Ansicht zu stützen, dafs die krystallisirte Benzomilchsäure Strecker's benzoylisirte Milchsäure ist. Einige synthetische Versuche zur directen Darstellung der Benzomilchsäure, welche ich weiterhin unternahm, lassen jeden noch etwa auftauchenden Zweifel verschwinden.

c) *Neue Darstellungsweisen der Benzomilchsäure.* — Wird reine Milchsäure, welche zuerst durch Erhitzen auf 100° und später durch monatelanges Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollkommen von Wasser befreit ist, mit einem Molecul Chlorbenzoyl eingeschmolzen und damit auf 100° erhitzt, so entweicht schon nach kurzer Zeit beim Oeffnen der langen Spitze des Rohres Chlorwasserstoffgas unter starkem Druck. Fährt man mit dem abwechselnden Erhitzen, Ausströmenlassen des Gases und wieder Zuschmelzen so lange fort, bis bei neuem Oeffnen keine Salzsäure mehr entweicht, so erstarrt der Röhreninhalt beim Erkalten nach und nach zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde genau so behandelt, wie Strecker zur Reinigung der Benzomilchsäure angiebt, d. h. mit einer zur Neutralisation nicht zureichenden Menge Sodalösung erhitzt, die Lösung bis zur Entfernung aller freien Säure mit Aether geschüttelt, der gelöste Aether durch Kochen entfernt und durch Salzsäure aus der erkalteten Flüssigkeit eine weiche Säuremasse abgeschieden. Beim Umkrystallisiren derselben aus Wasser setzten sich Oeltropfen und Krystalle ab, die,

wie weiter oben angeführt, getrennt und gereinigt wurden. Das erhaltene Oel stimmte in allen Stücken so vollständig mit der oben weitläufig beschriebenen ölförmigen Benzomilchsäure überein, dafs ich mich darauf beschränkte, die abgeschiedenen Krystalle als Benzomilchsäure bestimmt zu erkennen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 111,5° (Strecker 112°), alle Krystallisationserscheinungen waren vollkommen dieselben wie bei den durch Erhitzen von Milchsäure mit Benzoësäure erhaltenen, sie schmolzen in kochendem Wasser, sublimirten, zwischen zwei Uhrgläsern auf 100° erhitzt, nicht und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2140 Grm. Substanz gaben 0,1021 Wasser und 0,4865 Kohlensäure.

II. 0,2053 Grm. Substanz gaben 0,0978 Wasser und 0,4671 Kohlensäure.

Daraus berechnet sich die Formel der Benzomilchsäure $C_{10}H_{10}O_4$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	61,86	62,00	62,05
H_{10}	10	5,15	5,30	5,29
O_4	64	32,99	32,70	32,66
	194	100,00	100,00	100,00.

In diesem Falle der Entstehung der Benzoylomilchsäure ist jeder Zweifel an der Constitution derselben ausgeschlossen :

$$\left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime\prime}{C_2}H_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{CO} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ \overset{\prime\prime}{C_2}H_4 \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{CO} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

sie ist in der That als ein Aether der Benzoësäure anzusehen, welcher den Atomcomplex $\left(\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_2}H_4 \\ \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{CO} \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right)'$ als das Alkoholradical enthält.

Auch bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Lactate bildet sich regelmäfsig Benzoylomilchsäure. Calciumlactat, vorher vollkommen ausgetrocknet, z. B. setzt sich, mit etwas weniger als einem Molecul Benzoylchlorür im Kölbchen auf 110° erhitzt, in einer oder zwei Stunden so vollständig in Benzoylomilchsäure und Calciumchlorür um, dafs das Benzoylchlorür bis auf geringe Spuren verschwindet. Wird die in der Hitze halbweiche, nach dem Erkalten fast steinharte Masse mit Aether behandelt, so bleibt Calciumchlorür mit etwas überschüssigem Lactat zurück, während sich eine Säure löst, welche bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystalle — denen der Benzomilchsäure vollkommen ähnlich — ausscheidet. Dieselben schmelzen in kochendem Wasser, trocken erhitzt bei fast 112°. Sie wurden zur Entfernung jeder Spur von Chlor in Alkohol gelöst, durch Wasser wieder ausgefällt und umgeschmolzen, ein Theil auch aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wo sich dann neben der krystallinischen Hauptmenge auch etwas ölförmige Säure abschied. Eine Elementaranalyse ergab für die Krystalle die Zusammensetzung der Benzoylomilchsäure :

0,2098 Grm. lieferten 0,0996 Wasser und 0,4736 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
C_{10}	61,86	61,57
H_{10}	5,15	5,27
O_4	32,99	33,16
	100,00	100,00.

Der Vorgang dieser Entstehungsart der Benzoylomilchsäure ist von eigenthümlicher Doppelnatur. Das Benzoyl, dessen Stelle von dem Calciumatom eingenommen wird, tritt nicht an die Stelle des letzteren, sondern ersetzt das Alkoholwasserstoffatom der Milchsäure, welches seinerseits den Platz des Metalls einnimmt :

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta\right.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ca\\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

Vielleicht findet auch der Vorgang in zwei verschiedenen Stadien statt. Es läfst sich denken, dafs zunächst das Metallatom und das Benzoyl sich gegenseitig einfach austauschen :

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta\right.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\ C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ca\\ Cl\end{matrix}\right\},$$

das hierbei entstehende Anhydrid, analog sonstiger Zersetzung der Anhydride einbasischer Säuren durch Alkohole, mit der Alkoholseite des Moleculs in Wechselwirkung tritt und das Radical Benzoyl einfach gegen das an das Alkoholradical gebundene Wasserstoffatom ausgewechselt wird, wodurch dann stabileres chemisches Gleichgewicht innerhalb des Moleculs eintritt :

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\ C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right.\end{matrix} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ \overset{''}{C_2}H_4\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right.\end{matrix}.$$

d) Benzoylolactamid und seine Zersetzungsproducte durch Ammoniak. — Die Existenz des Aethers der Benzoylomilchsäure liefs auch die Darstellbarkeit ihres Amides erwarten, und in der That erhält man dasselbe, wenn man Aethyl-Benzoylolactat mit alkoholischer Ammonlösung zusammenbringt. Da sehr leicht die Zersetzung tiefer geht, so darf das Gemenge nicht erhitzt werden. Am Besten thut man, dasselbe in offener Schale an der Luft stehen zu lassen, nach Verdunstung der Ammonlösung den unangegriffenen Theil des öligen Aethers von den Krystallen abzugiefsen und von Neuem auf dieselbe Weise mit Ammon zu behandeln. Ihn vollständig umzuwandeln, erfordert häufige Wiederholung

dieses Verfahrens und lange Zeit und bringt auch beträchtlichen Verlust der Ausgangssubstanz mit sich, die mit dem Alkohol weit schneller verdunstet als für sich allein.

Das ausgeschiedene Amid bildete kleine weifse Krystallgruppen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, sich immer wieder in derselben Gestalt absetzen.

I. 0,1697 Grm. der Substanz, mit Natronkalk verbrannt, gaben in der gewöhnlichen Weise behandelt 0,1917 Grm. Platinsalmiak, aus welchem durch Glühen 0,0849 Grm. gewonnen wurden.

II. 0,1833 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit vorgelegtem metallischem Kupfer 0,0942 Grm. Wasser und 0,4180 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate entsprechen vollständig der Formel $Є_{10}H_{11}NΘ_3$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$Є_{10}$	120	62,18	—	62,19
H_{11}	11	5,70	—	5,71
N	14	7,25	7,08	—
$Θ_3$	48	24,87	—	—
	193	100,00.		

Die Krystalle waren also Benzoylolactamid :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}Є_7H_5Θ \\ \left(\begin{matrix}Є_2''H_4 \\ Є''Θ\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}Θ\right) \\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe bildet schneeweifse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Krystallwarzen, welche bei 124° zu einem farblosen Oele schmelzen. Schon bei dieser Temperatur tritt Verflüchtigung ein, so dafs man die Substanz bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren kann, wobei man sie in Form eines weifsen Anflugs erhält, der aus fast mikroscopisch kleinen, oft concentrisch vereinigten Nädelchen besteht. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse von

Neuem in Warzen. Auf dem Platinblech verbrennt sie mit stark leuchtender Flamme und hinterläfst dabei eine kleine Menge leicht verbrennlicher Kohle. Beim Kochen mit Alkalien wird viel Ammoniak entwickelt, und zwar unter Bildung von Benzoësäure, welche durch Salzsäure ausgeschieden, und von Milchsäure, die in ihrem Zinksalz sicher erkannt wurde.

Ueberläfst man das Benzoylolactamid der weiteren Einwirkung von alkoholischer Ammonlösung, so zersetzt es sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Benzamid und Lactamid. Schneller verläuft diese Spaltung, wenn man den neuen Körper oder auch direct den Benzoyloglycolsäureäther mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak, in letzterem Falle mit mehr als zwei Moleculen, in zugeschmolzenen Glasröhren zwei bis drei Tage lang auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Verdunsten des Röhreninhaltes scheiden sich prismatische Krystalle aus, welche von einer syrupförmigen Mutterlauge durchtränkt sind. Letztere löst sich in Wasser leicht auf, während die Krystalle zurückbleiben und nun ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig gereinigt werden können. Sie sind nichts anderes als *Benzamid*, obwohl ich ihren Schmelzpunkt nicht, wie sonst angegeben wird, bei 115°, sondern bei 125,5° fand. Die geschmolzene Masse riecht ganz wie Benzamid schwach nach Bittermandelöl, erstarrt grofsblätterig und destillirt ohne Zersetzung. Beim Kochen mit alkalischen Flüssigkeiten entweicht Ammoniak, während sich gleichzeitig nur das entsprechende benzoësaure Salz bildet. Von diesen Krystallen wurden 0,2569 Grm. mit überschüssiger käuflicher reiner Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre während 24 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine prächtige Krystallisation von Benzoësäure aus. Der Röhreninhalt gab, mit dem Waschwasser und Platinchloridlösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und wie gewöhnlich weiter behandelt,

0,4788 Grm. Platinsalmiak, woraus sich 11,67 pC. Stickstoff berechnen, während Benzamid 11,57 pC. fordert.

Die in Wasser gelöste Mutterlauge enthielt *Lactamid*. Die Lösung wurde im Wasserbade möglichst eingeengt und erstarrte dann beim Erkalten ganz wie dieses. Es entwickelte, mit Kalilauge erhitzt, Ammoniak in grofsen Mengen, worauf Zinklactat aus der mit Zinksulfat versetzten, vorher genau mit Schwefelsäure neutralisirten Lösung krystallisirte.

0,2361 Grm. lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,5901 Grm. Platinsalmiak, welche 15,66 pC. Stickstoff entsprechen, während die Theorie 15,73 pC. verlangt.

Die eben beschriebene Zersetzung, welche der von Heintz beobachteten Zerlegung des Aethyl-Acetyloglycolats (Acetoxacetsäure-Aethyläthers) durch Ammoniak in Acetamid und Glycolamid ganz entspricht, liefert einen mehr zu den früher gegebenen Beweisen für die alkoholartige Natur der Milchsäure und ihrer Homologen. Das im Anfange entstehende Benzoylolactamid ist eben noch immer der Aether der einbasischen Benzoësäure mit dem Atomencomplex $\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ \left(\begin{matrix}CO\\ H_2N\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}$ als Alkoholradical, und zersetzt sich daher mit Ammoniak in diesen Alkohol (Lactamid) und das Amid des Säureradicals:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ (\overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}(CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix} + H_3N = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ (\overset{''}{C_2H_4}\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}(CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}$$

wie

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + H_3N = \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Aus eben demselben Grunde, d. h. wegen der alkoholartigen Natur der Glycolsäure, deren Essigsäureäther die Acetyloglycolsäure oder Acetoxacetsäure ist, mufs der Aether der letzteren mit Ammoniak in Acetamid und Glycolamid zerfallen:

$$\left.\begin{array}{l}C_2H_3O\\ (\overset{''}{C}H_2\end{array}\right\}O\ \left.\begin{array}{l}(CO\\ C_2H_5\end{array}\right\}O + 2H_3N = \left.\begin{array}{l}H\\ (\overset{''}{C}H_2\end{array}\right\}O\ \left.\begin{array}{l}(\overset{''}{C}O\\ H_2\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{l}C_2H_3O\\ H_2\end{array}\right\}N + \left.\begin{array}{l}H\\ C_2H_5\end{array}\right\}O.$$

Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dafs das oben beschriebene Benzoylolactamid der Hippursäure, von welcher es sich durch ein Mehr von CH_2 unterscheidet, nicht wirklich homolog ist, da das letztere als Benzoylglycocoll und nicht als Benzoyloglycolamid zu betrachten ist.

9. *Benzoyloglycolsäureäther;*

von *Victor Andrieff.*

Wenn die Benzomilchsäure und Benzoglycolsäure sich zur Milchsäure und Glycolsäure wie Aethylbenzoat zu Aethylalkohol verhalten, also als Benzoësäureätherarten aufzufassen sind, so ist zu erwarten, dafs sie, analog der Bildung zusammengesetzter Aether bei Einwirkung der Chlorüre der Alkoholradicale auf die Salze der Säuren, beim Zusammentreffen von Chlorpropionsäure und Chloressigsäure mit Benzoaten entstehen werden. Z. B.:

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\ Na\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}Cl\\ (\overset{''}{C}H_2\end{array}\right\}\ \left.\begin{array}{l}(\overset{''}{C}O\\ H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{l}C_7H_5O\\ (\overset{''}{C}H_2\end{array}\right\}O\ \left.\begin{array}{l}(CO\\ H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}Cl\\ Na\end{array}\right\}$$

wie

$$\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\ Na\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{c}Cl\\ C_2H_5\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\ C_2H_5\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{c}Cl\\ Na\end{array}\right\}.$$

Dafs in der That eine derartige Umsetzung stattfindet, geht aus der folgenden, auf Veranlassung des Herrn Professor Wislicenus vorgenommenen Untersuchung hervor.

Ein Molecul trockenes Natriumbenzoat wurde mit mehr als einem Molecul Aethyl-Monochloracetat in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Kölbchen während zehn bis fünfzehn Stunden im Oelbade erhitzt, wobei die Temperatur desselben gegen Ende bis auf 180 oder 190° ge-

steigert wurde. Das Gemisch, welches Anfangs die Consistenz eines dicken Brei's besafs, wurde bald dünnflüssiger, während gleichzeitig die Menge des aus dem Kühlrohr zurückfliefsenden Monochloressigsäureäthers sehr abnahm. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde mit Aether ausgezogen, die Lösung von dem Chlornatrium abfiltrirt und aus dem Wasserbade der Aether abdestillirt. Als der braune ölige Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen wurde, ging Anfangs, namentlich zwischen 140 und 150°, überschüssiger unveränderter Monochloressigsäureäther über; hierauf stieg das Thermometer schnell auf 262°, von welcher Temperatur an wieder gröfsere Mengen Destillates gesammelt wurden; die Hauptmenge indessen destillirte zwischen 276 bis 280°. Auch der zwischen 262 und 276° aufgefangene Antheil gab bei der Fractionirung hauptsächlich einen über 276° erst übergehenden Antheil, welcher mit der Hauptportion vereinigt von Neuem der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Das zwischen 277 und 279° (corrigirt 286,4 bis 288,4°) Uebergehende war der reine Benzoglycolsäureäther.

Bei der Verbrennung gaben :

I. 0,2748 Grm. 0,1436 Wasser und 0,6382 Kohlensäure.

II. 0,1670 „ 0,0859 „ „ 0,3898 „

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel $\mathrm{C_{11}H_{12}O_4}$ überein :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	Mittel
$\mathrm{C_{11}}$	132	63,46	63,34	63,66	63,50
$\mathrm{H_{12}}$	12	5,77	5,81	5,72	5,76
$\mathrm{O_4}$	64	30,77	—	—	30,74
	208	100,00			100,00.

Auch ein Theil der zwischen 275 und 277° aufgefangenen Fraction wurde analysirt.

Es gaben 0,1899 Grm. derselben 0,0954 Grm. Wasser und 0,4878 Grm. Kohlensäure oder

Ɵ	62,87 pC.
H	5,58 „ ,

woraus hervorgeht, dafs dieser Antheil noch nicht vollkommen rein ist.

Das *Aethyl-Benzoyloglycolat*, nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{r}Ɵ_7H_5Θ\\ Na\end{array}\right\}Θ + \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}Cl\\ \overset{\prime\prime}{Ɵ}H_2\end{array}\right\}\\ \left(\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{Ɵ}Θ\\ Ɵ_2H_5\end{array}\right\}Θ\right.\end{array} = \begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}Ɵ_7H_5Θ\\ \overset{\prime\prime}{Ɵ}H_2\end{array}\right\}Θ\\ \left(\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{Ɵ}Θ\\ Ɵ_2H_5\end{array}\right\}Θ\right.\end{array} + \left.\begin{array}{r}Cl\\ Na\end{array}\right\}$$

entstanden, ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,1509 bei 20,4^0 gegen Wasser von derselben Temperatur, von schwachem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs.

Beim Kochen mit einem Ueberschufs von alkoholischer Kalilauge tritt leicht Zersetzung in Benzoësäure, Glycolsäure und Alkohol ein. Nach einer halben Stunde schon ist dieselbe vollendet. Aus der durch längeres Kochen unter Wasserzusatz vom Alkohol befreiten concentrirten Lösung der resultirenden Salze wurde durch Salzsäure ein voluminöser krystallinischer Niederschlag von Benzoësäure abgeschieden. Derselbe wurde auf dem Filter gesammelt, abgeprefst und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die für Benzoësäure characteristischen platten Nadeln wurden durch Sodalösung genau neutralisirt, aus dem Natriumbenzoat durch Silbernitratlösung das Silbersalz niedergeschlagen und dieses abermals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterliefsen 0,2147 Grm. desselben 0,1017 Grm. oder 47,37 pC. Silber, während das Salz nach der Rechnung 47,16 pC. enthalten soll.

Die von der Benzoësäure abfiltrirte und abgeprefste Flüssigkeit enthielt Glycolsäure. Sie wurde mit Kupfercarbonat neutralisirt, heifs filtrirt und noch etwas eingedampft.

Beim Erkalten schied sich ein blaugrünes Krystallpulver aus : Kupferglycolat :

0,1628 Grm. desselben gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,0408 Grm. Wasser und 0,1358 Grm. Kohlensäure, während 0,0606 Grm. Kupferoxyd im Schiffchen zurückblieben.

Diese Resultate stimmen recht gut zu der Formel $\text{Є}_2H_3Cu\Theta_3$:

	berechnet		gefunden
Є_2	24	22,54	22,75
H_3	3	2,81	2,79
Cu	31,5	29,58	29,68
Θ_3	48	45,07	44,78
	106,5	100,00	100,00.

Die Zersetzung des Aethyl-Benzoyloglycolats hat also nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta \\ \overset{''}{\text{Є}}H_2\end{matrix}\right\}\Theta \atop \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}}\Theta \\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\right. + 2\left.\begin{matrix}H \\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Є}_7H_5\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H \\ \overset{''}{\text{Є}}H_2\end{matrix}\right\}\Theta \atop \left(\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}}\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right. + \left.\begin{matrix}H \\ \text{Є}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

stattgefunden.

Zürich, den 10. October 1864.

Ueber die Substitution von Wasserstoff im Aether durch Chlor, Aethyl und Oxäthyl;

von *A. Lieben* *).

Ich habe in einer früheren Arbeit gezeigt, dafs, wenn man Chlor auf Aether bei gewöhnlicher Temperatur ein-

*) Compt. rend. LIX, 445.

wirken läfst, man eine chlorhaltige Verbindung $\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\}\Theta$ erhält, welche ich *einfach-gechlorten Aether* nennen mufste, da das früher von Malaguti entdeckte Product $\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_3Cl_2 \end{matrix}\right\}\Theta$ als *zweifach-gechlorter Aether* bezeichnet worden war.

Durch Behandlung des einfach-gechlorten Aethers mit Zinkäthyl ist es Bauer und mir gelungen, zwei Producte darzustellen, deren eines sich bei niedriger Temperatur bildet und die rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta$ hat, während die Zusammensetzung des anderen, das sich bei höherer Temperatur bildet und welches wir nicht im ganz reinen Zustand erhalten konnten, durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta$ ausgedrückt wird.

Ich habe seitdem die Einwirkung des Kali's in concentrirter alkoholischer Lösung und der Lösung von Natrium in Alkohol auf den einfach-gechlorten Aether untersucht. Die Einwirkung beider Agentien ist dieselbe; doch ist es besser, sich der Lösung von Natrium in Alkohol zu bedienen, um die Bildung gewisser secundärer harzartiger Producte zu vermeiden, welche neben dem Hauptproduct entstehen, wenn man alkoholische Kalilösung anwendet. Jedes der beiden genannten Agentien wirkt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, energisch auf den einfach-gechlorten Aether ein. Um die Einwirkung zu Ende zu führen ist es angemessen, das Gemische in einem Kolben, mit welchem ein Abkühlungsapparat in Verbindung steht, im Wasserbade zu erhitzen. Es scheidet sich eine beträchtliche Menge Chlormetall — Chlorkalium oder Chlornatrium — aus. Man setzt einen Ueberschufs von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit und wascht das sich ausscheidende Oel. Dieses Oel besteht wesentlich aus einem Product, welches bei 159° siedet, speci-

fisch schwerer ist als Wasser und einen sehr angenehmen erfrischenden Geruch besitzt. Seine Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5O\end{matrix}\right\} O$; seine Bildung erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl\end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O = \left\{\begin{matrix}C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5O\end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Es ist indessen äufserst schwierig, diesen Körper ganz rein zu erhalten, den man als Aether betrachten kann, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Chlor und ein anderes durch den aus dem Alkohol stammenden Rest C_2H_5O ersetzt ist, welchen man *Oxäthyl* nennen kann. Je nachdem man mit einer mehr oder weniger grofsen Menge alkoholischer Kalilösung operirt und mehr oder weniger lange erhitzt hat, ist dem eben besprochenen Körper ein zweites, sogleich zu besprechendes Einwirkungsproduct oder einfach-gechlorter Aether beigemischt. Man kann den einfach-gechlorten Aether durch Behandlung des Productes mit wässeriger Kalilösung bei 100° leicht beseitigen, aber man kann es auf diese Art nicht vollständig von einer anderen, es stets verunreinigenden, an Chlor reicheren Substanz befreien. Es ist mir noch nicht gelungen, es von der letzteren vollständig abzuscheiden.

Erhitzt man den einfach-gechlorten Aether in geschlossenem Gefäfse mit einem Ueberschufs von alkoholischer Kalilösung oder Natriumäthylat und setzt das Erwärmen im Wasserbad über einige Stunden hinaus fort, so bleibt die Einwirkung nicht bei der Bildung des eben besprochenen Productes stehen, sondern dieses wird wiederum angegriffen und tauscht das noch in ihm enthaltene Atom Chlor gegen Oxäthyl aus. Um diese Einwirkung vollständig sein zu lassen, erhitzt man zweckmäfsig die mit einem Gemische von $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5O\end{matrix}\right\} O$ und NaC_2H_5O beschickten und geschlossenen

Röhren während einiger Zeit im Oelbad auf 140°. Man behandelt die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher eine erhebliche Menge Chlornatrium auskrystallisirt ist, mit Wasser; man wascht das sich ausscheidende Oel mit Wasser oder auch mit einer Chlorcalciumlösung und entwässert es dann mittelst Chlorcalcium. Dieses Oel besteht fast nur aus einer neuen Substanz, welche specifisch leichter ist als Wasser, bei etwa 168° siedet und eine der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5O \\ C_2H_4 . C_2H_5O \end{matrix}\right\} O$ entsprechende Zusammensetzung besitzt. Folgende Gleichung erklärt die Bildung derselben :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5O \end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O = \left\{\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5O \\ C_2H_4 . C_2H_5O \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Ich habe auch noch die Einwirkung concentrirter alkoholischer Kalilösung auf den Körper $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ untersucht, welchen man durch Einwirkung von Zinkäthyl auf einfach-gechlorten Aether in der Kälte erhält. Erhitzt man ein solches Gemische in zugeschmolzener Röhre während 20 Stunden auf 140°, so krystallisirt eine reichliche Menge Chlorkalium heraus. Unterwirft man die alkoholische Flüssigkeit der bereits angegebenen Behandlung, so kann man daraus ein bei ungefähr 148° siedendes Hauptproduct und ein anderes flüchtiges, gegen 70° siedendes Product isoliren, welches man immer nur in sehr geringer Menge erhält und über dessen Natur ich noch Nichts Bestimmteres angeben kann. Das bei 148° siedende Hauptproduct dieser Einwirkung ist eine Flüssigkeit von geringerem specifischem Gewicht als das des Wassers und ätherartigem Geruche, welche eine durch die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5O \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ ausgedrückte Zusammensetzung besitzt. Ihre Bildung erklärt sich nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + KC_2H_5O = \left\{\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5O \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

Man sieht, dafs bei allen diesen jetzt besprochenen Reactionen die concentrirte alkoholische Kalilösung die chemischen Functionen des Kaliumäthylats erfüllt.

Es ist klar, dafs alle die Körper, deren Bildung in dem Vorstehenden beschrieben wurde, eben so viel Typen für Reihen analog constituirter Körper sind. So werden durch Anwendung von Natriummethylat oder einer anderen Verbindung, die dem von mir angewendeten Natriumäthylat analog ist, neue Verbindungen erhalten werden, deren Zahl sich noch dadurch vergröfsern lassen wird, dafs man mit den Producten der Einwirkung des Zinkmethyls u. s. w. auf den einfach-gechlorten Aether statt mit dem Product der Einwirkung des Zinkäthyls arbeitet. Alle diese Producte müssen sich in eine der Reihen ordnen, deren Zusammensetzung sich durch die folgenden allgemeinen Formeln :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . C_nH_{2n+1}O \end{matrix}\right\} O, \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_mH_{2m+1}O \\ C_2H_4 . C_nH_{2n+1}O \end{matrix}\right\} O, \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_nH_{2n+1}O \\ C_2H_4 . C_mH_{2m+1} \end{matrix}\right\} O$$

ausdrücken läfst.

Ich glaube, dafs die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der fraglichen Verbindungen um so mehr Interesse bieten wird, da diese Verbindungen nicht nur unter einander einfache Beziehungen der Zusammensetzung bieten, sondern da man auch bezüglich der wahren Analogie ihrer Constitution viel sicherer ist als in der Mehrzahl der übrigen von der Chemie gebotenen Fällen, weil sie alle sich von demselben Körper ableiten und durch analoge Reactionen erhalten werden.

Ich beabsichtige diese Untersuchungen fortzusetzen und die Kenntnifs der Reactionen des einfach-gechlorten Aethers zu vervollständigen, namentlich auch die Einwirkung des Ammoniaks auf diesen Körper zu untersuchen.

Ueber die Löslichkeit einiger Salze;
von *Alluard* *).

Alluard fand als Resultat genauer Bestimmungen der Löslichkeit verschiedener Salze, dafs 100 Th. Wasser lösen

	KO, CrO_3	$KO, 2CrO_3$	NH_4O, SO_3	NH_4Cl
bei 0°	58,90	4,6	71,00	28,40
10	60,92	7,4	73,65	32,84
20	62,94	12,4	76,30	37,28
30	64,96	18,4	78,95	41,72
40	66,98	25,9	81,60	46,16
50	69,00	35,0	84,25	50,60
60	71,02	45,0	86,90	55,04
70	73,04	56,7	89,55	59,48
80	75,06	68,6	92,20	63,92
90	77,08	81,1	94,85	68,36
100	79,10	94,1	97,50	72,80
110	—	—	—	77,24

	Saures oxals. Kali $KO,HO,C_4O_6 + 2 aq.$	Saures weins. Kali $KO,HO,C_8H_4O_{10}$	Krystall. Oxalsäure $2HO, C_4O_6 + 4 aq.$	Entwässerte Oxalsäure $2HO, C_4O_6$
0°	2,2	0,32	5,2	3,6
10	3,1	0,40	8,0	5,3
20	5,2	0,57	13,9	10,2
30	7,5	0,90	23,0	15,9
40	10,5	1,31	35,0	22,8
50	14,8	1,81	51,2	32,1
60	20,5	2,40	75,0	44,5
70	27,1	3,20	117,7	63,5
80	34,7	4,50	204,7	97,8
90	42,9	5,76	345,0	120,0
100	51,5	6,90	schmilzt im Krystallwasser.	

Alluard hebt hervor, dafs das chromsaure Kali und das schwefelsaure Ammoniak isomorph sind mit schwefelsaurem Kali, dessen Löslichkeit Gay-Lussac bestimmt hat, und dafs für diese drei Salze die Zunahme der Löslichkeit der der Temperatur proportional ist und die geraden Linien,

*) Im Ausz. aus Compt. rend. LIX, 500.

welche für diese drei Salze die Löslichkeit repräsentiren, sich nicht viel vom Parallelismus entfernen.

Alluard bestimmte auch noch (für 718^{mm} Barometerstand; der ganze Quecksilberfaden im Thermometer besafs die Temperatur der siedenden Flüssigkeit) den Siedepunkt einer gesättigten Lösung

von	saurem weins. Kali	zu	99,6°
„	saurem oxals. Kali	„	102,9
„	saurem chroms. Kali	„	108,4
„	neutralem chroms. Kali	„	104,2
„	schwefels. Ammoniak	„	107,5
„	Chlorammonium	„	115,8.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

18) Ueber einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit;

von *H. Limpricht.*

Im CXXVII. Bande dieser Annalen S. 185 gab ich eine vorläufige Notiz über einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit der Fische und schlofs damit, dafs ich später die ausführlichere Untersuchung veröffentlichen wolle. Ich habe mich seit der Zeit wiederholt mit diesen Arbeiten beschäftigt, auch einige Resultate erhalten, die nicht ohne Interesse sind und die ich jetzt mittheile, weil ich nicht beabsichtige diese Untersuchungen weiter fortzuführen. Jeder, der sich mit demselben Gegenstande beschäftigt hat, wird wissen, dafs er ganz besondere Ausdauer und Geduld erfordert, wenigstens

mehr, als ich jetzt noch besitze, wefshalb ich es vorziehe meine Zeit wieder dankbareren Gebieten der Chemie zuzuwenden.

Das zur Untersuchung genommene Fleisch war Pferdefleisch, Ochsenherzen, Fleisch von Häringen, Plötzen, Hornfischen (Belone vulgaris) und Flundern (Platessa flessus). Die Fische wurden nur von Kopf und Schwanz befreit und dann ausgenommen, die Gräten blieben also bei dem Fisch. Das Zerkleinern geschah mit einer s. g. amerikanischen Hackmaschine, mit welcher man in einer Stunde bequem 50 Pfund verarbeiten kann. Es wurde das Fleisch, wie Liebig in seiner bekannten Abhandlung über das Fleisch ausführlich beschrieben hat, mit kaltem Wasser angerührt, in einer starken Presse ausgeprefst, die abgeprefste Flüssigkeit durch Aufkochen vom Albumin befreit, dann mit Barytwasser — bei gröfseren Mengen mit Kalkmilch — ausgefällt und endlich in flachen Schalen auf dem Wasserbade eingedampft. In der letzten Zeit, wo es mir besonders darauf ankam die Inosinsäure zu gewinnen, wurden die Wasserbäder durch untergestellte Gasflammen auf einer höchstens 90° erreichenden Temperatur erhalten, und nur dadurch, dafs ich auf sechs Wasserbädern Tag und Nacht das Verdunsten vor sich gehen liefs, gelang es mir, auch gröfsere Quantitäten Flüssigkeit in kürzerer Zeit auf die gewünschte Concentration zu bringen.

Ich beschränke mich darauf, im Folgenden nur die mit einiger Sicherheit ermittelten Resultate mitzutheilen.

Pferdefleisch.

Es wurden circa 200 Pfund Fleisch von einem jungen Thiere in Arbeit genommen.

Nachdem das zuerst angeschossene Kreatin herausgenommen war, setzte die weiter abgedampfte Flüssigkeit häutige und gallertartige Massen ab, die auf einem Filter ge-

sammelt wurden und sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol in ein leichtes, blendend weifses Pulver verwandelten; die Untersuchung zeigte, dafs es Dextrin war. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol vermischt und dadurch eine so grofse Menge Dextrin gefällt, dafs im Ganzen etwa 400 Grm. gewonnen wurden. — Später untersuchte ich das Fleisch von zwei anderen Pferden, von welchen das eine noch einige Stunden vor dem Schlachten gut mit Hafer gefüttert worden war, vergeblich auf Dextrin; die *Leber* des letzteren enthielt dagegen statt des Glycogens grofse Mengen dieses Körpers. Im Ochsenherzen und Fischfleisch habe ich das Dextrin nicht auffinden können *).

---

*) Das nach dem Kreatin in häutigen und gallertartigen Massen sich abscheidende Dextrin enthielt noch eine krystallinische Substanz, welche durch Ausziehen mit Weingeist, Verdunsten des Auszugs, Wiederauflösen in Weingeist u. s. w. in kleinen gelblichen Warzen erhalten wurde. Sie löste sich leicht in Wasser und gewöhnlichem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol, und hinterliefs beim Verbrennen auf dem Platinblech etwas Asche, von welcher sie nicht vollständig befreit werden konnte. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferten 0,1385 Grm. 0,214 Kohlensäure und 0,088 Wasser = 42,1 pC. Ѳ und 7,1 pC. H. Mit Natronkalk geglüht lieferten 0,1905 Grm. 0,0502 Grm. = 26,3 pC. N. Mit Salzsäure bildete sie ein in Wasser sehr leicht, in absolutem Weingeist nicht lösliches, in gelben Prismen krystallisirendes Salz; nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferten 0,3905 Grm. derselben beim Fällen mit Silberlösung 0,374 Chlorsilber = 23,4 pC. Cl. Die wässerige Lösung der ursprünglichen Krystalle gab mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag, von welchem 0,930 Grm. 0,820 Chlorsilber = 66,6 pC. Ag lieferten.

Der Silberniederschlag löste sich nur schwierig in heifser verdünnter Salpetersäure, woraus er in harten gelben Warzen krystallisirte; von diesen lieferten 2,378 Grm. 2,113 Chlorsilber = 67,6 pC. Ag.

Diese Substanz scheint mir bisher noch nicht beobachtet zu sein. Ich erhielt sie jedoch in zu geringer Menge, um sie vollkommen zu reinigen, und kann daher die Formel $Ѳ_4H_8N_2Ѳ_2$ nur als eine der Analyse annähernd entsprechende aufstellen.

Die Lösung in absolutem Alkohol wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der aus schwefelsaurem Kalium und Kreatinin *) bestehende Niederschlag auf einem Filter gesammelt, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Destillation vom Weingeist und dann durch Schütteln mit Aether von Milchsäure befreit, wieder in absolutem Alkohol gelöst und hingestellt; nach acht Tagen hatten sich Krystalle aus Taurin und Sarkin bestehend daraus abgesetzt, welche leicht mittelst Wasser getrennt werden konnten. Aus der von diesen Krystallen abgegossenen weingeistigen Lösung konnte weder durch Verdunstung, noch durch Vermischen mit Aether etwas Krystallinisches abgeschieden werden.

Das in absolutem Alkohol Unlösliche wurde in wenig Wasser gelöst und in einem Zeitraum von vier Wochen nach und nach mit dem mehrfachen Vol. Weingeist vermischt, bis dieser keine Trübung mehr hervorbrachte. Es hatte sich eine grofse Menge Dextrin syrupförmig abgesetzt. Die abgegossene Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Weingeists durch Destillation mit basisch-essigsaurem Blei versetzt und dadurch Inosit gefällt, die vom Bleiniederschlag filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Quecksilberoxyd vermischt gab einen viel Sarkin enthaltenden Niederschlag, und die von diesem Quecksilberniederschlag filtrirte Flüssigkeit lieferte endlich

---

	berechnet	gefunden
C	41,5	42,1
H	6,9	7,1
N	24,1	26,3
Θ	27,5	—
	100,0.	

Salzsaure Verbindung $C_4H_8N_2\Theta_2$, HCl :

	berechnet	gefunden
Cl	23,2	23,4

Silberverbindung $C_4H_6Ag_2N_2\Theta_2$

	berechnet	gefunden :	
Ag	65,5	66,6	67,6.

*) Nachdem das schwefelsaure Kalium durch Krystallisation und vorsichtigen Zusatz von Weingeist möglichst entfernt worden war, wurde aus der letzten Mutterlauge noch salzsaures Kreatinin gewonnen. 0,2115 Grm. lieferten 0,243 Kohlensäure und 0,1025 Wasser = 31,3 pC. C und 5,4 pC. H. Berechnet 32,2 pC. C und 5,4 pC. H.

nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Vermischen mit Weingeist noch Krystalle von Taurin.

Von besonderem Interesse ist das Vorkommen des Dextrins, Taurins und Inosits (das Herz war *nicht* mit verarbeitet) im Pferdefleisch; die übrigen Substanzen — von welchen zahlreiche Analysen ausgeführt und characteristische Verbindungen dargestellt wurden — sind ja häufig aus allen Fleischsorten dargestellt. Erwähnen will ich nur noch, dafs das Sarkin kein Xanthin enthielt; das aus dem Fleische eines anderen Pferdes dargestellte Sarkin enthielt dagegen wenig Xanthin *) beigemengt, welches mit verdünnter Salzsäure getrennt wurde.

Dextrin. — Das Vorkommen dieser Substanz im thierischen Organismus ist schon beobachtet. Sanson hat sie in der Leber, Milz, Niere, Lunge, den Muskeln und dem Blute nachgewiesen, und später fand sie auch Cl. Bernard im Blute und in den Muskeln mit Hafer und Getreide gefütterter Kaninchen und Pferde **).

Ich reinigte das Dextrin durch Lösen in Wasser, Vermischen der kalten Lösung mit etwas Salzsäure und Fällen mit absolutem Alkohol. Der mit absolutem Alkohol ausgewaschene Niederschlag wurde so oft wieder auf gleiche Weise behandelt, bis er vollkommen weifs war und beim Verbrennen nur noch Spuren Asche hinterliefs. Diese ganz fortzuschaffen ist mir nicht gelungen, doch betrug die Menge derselben nur noch 0,2 pC.

Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure war das Dextrin ein lockeres, weifses Pulver, das in Wasser erst durchscheinend wurde und sich dann langsam auflöste. Bei

---

*) 0,1615 Grm. lieferten 0,2295 Kohlensäure und 0,042 Wasser = 38,7 pC. G und 2,8 pC. H. Berechnet 39,5 pC. G und 2,6 pC. H.

**) Bereits vor 2 Jahren erhielt ich von Prof. Scherer in Würzburg Dextrin zugeschickt, welches er aus Pferdefleisch erhalten hatte. *J. L.*

110° verlor es 3 bis 4 pC. Wasser, bei 135° nahm es noch um einige Milligrm. ab, bis 160° war keine weitere Gewichtsabnahme bemerkbar, es färbte sich aber schwach bräunlich; bei 190 bis 200° trat tiefer eingreifende Zersetzung ein, der Gewichtsverlust war bedeutend und die tief braun gefärbte Masse löste sich nur unvollkommen in Wasser auf.

0,1790 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,283 Kohlensäure und 0,1075 Wasser. Stickstoff war nicht zugegen.

	Berechnet nach der Formel $Є_6H_{10}Θ_5$	gefunden
Є	44,44	43,1
H	6,17	6,7
Θ	49,39	—
	100,00.	

Die wässerige Lösung des Dextrins lenkt die Polarisationsebene stark nach rechts ab ([α] wurde ungefähr = 150° gefunden).

Von einer Lösung des Jods in Jodkalium wird sie rothviolett gefärbt. Aus der Fehling'schen Lösung scheidet sie selbst bei mehrtägigem Stehen im Trockenkasten des Dampfapparates nur Spuren von Kupferoxydul ab.

Mit etwas Käse und Kreide an einem warmen Orte der Gährung überlassen hatte sich nach 14 Tagen gewöhnliche Milchsäure gebildet; von dem daraus dargestellten Zinksalz verloren 1,843 Grm. bei 100° 0,327 Grm. = 18,2 pC. Wasser. (Das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure verlangt 18,4 pC. Wasser.)

Das Dextrin wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und vom Speichel sehr leicht in Zucker übergeführt. Die Schwefelsäure wurde durch Digestion mit kohlensaurem Baryum entfernt, das Filtrat im Wasserbade auf ein geringeres Volumen gebracht, mit absolutem Alkohol bis zur Trübung vermischt und die nach 24 Stunden vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit im Vacuum verdunstet. Es blieb zuerst ein Syrup, der in der Regel nicht krystallisirte; nur ein ein-

ziges Mal verwandelte er sich nach 8 Tagen im Sonnenlichte in eine dem Traubenzucker vollkommen gleichende krystallinische Masse. Bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure blähte sich der Syrup auf und gab das Wasser so langsam ab, dafs 1,555 Grm. erst nach 14 Tagen constantes Gewicht zeigten; bei 100° trat weitere Gewichtsabnahme und gleichzeitig Bräunung ein.

0,326 Grm. des Zuckers im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,491 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_6H_{14}O_7$	gefunden
C	36,3	37,0
H	7,1	7,0
O	56,6	—
	100,0.	

Eine Lösung des nicht krystallisirten Zuckers von 1,056 spec. Gewicht, die 14,81 pC. $C_6H_{14}O_7$ enthielt, zeigte im Polarisationsapparat in einem 200 Millimeter langen Rohr eine Ablenkung von + 16°,5. Die spec. Drehkraft berechnet sich daraus: $[\alpha] = \frac{16,5}{1,056 . 2 . 0,148} = + 52^0,8.$

Der Zucker reducirte die Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen. 0,311 Grm. Zucker fällten aus überschüssiger Fehling'scher Lösung eine 0,614 Grm. Kupferoxyd entsprechende Menge Oxydul, worin 0,490 Grm. Kupfer enthalten sind. Da 198 Grm. Traubenzucker 317 Grm. Kupfer als Oxydul fällen, so müfsten 0,311 $C_6H_{14}O_7$ 0,498 Kupfer als Oxydul abgeschieden haben; der Dextrinzucker reducirt also eben so viel Kupfer als der Traubenzucker.

Die aus dem Zucker durch Gährung mit Käse und Kreide dargestellte Milchsäure war gewöhnliche Milchsäure. Von dem Zinksalz lieferten nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 100° 0,903 Grm. 0,167 Grm. = 18,5 pC. Wasser (berechnet 18,4 pC. Wasser). — Eine Verbindung des Zuckers mit Chlornatrium konnte nicht dargestellt werden. Zu wie-

derholten Malen wurde die mit Chlornatrium versetzte Zuckerlösung der freiwilligen Verdunstung an der Luft, oder über Schwefelsäure, oder im Vacuum überlassen, aber jedesmal krystallisirte reines Chlornatrium heraus und es blieb ein nur noch wenig Salz enthaltender Zuckersyrup zurück.

Ob nach diesen Versuchen der Zucker identisch ist mit Traubenzucker, wage ich nicht zu entscheiden, die geringe Krystallisationsfähigkeit und die mifsglückten Versuche zur Darstellung der Chlornatriumverbindung sprechen dagegen; auch ist die spec. Drehkraft etwas abweichend von der des Traubenzuckers gefunden (52°,8 statt 57°), doch lege ich auf letzteres geringen Werth, weil es mir nicht möglich ist, die Farben im Polarisationsapparat so sicher zu unterscheiden, wie es die Erzielung genauer Resultate verlangt. Aus demselben Grunde habe ich es auch unterlassen, oben für die Drehkraft des Dextrins bestimmte Zahlenwerthe zu geben, denn bei diesem blieb ich über die wirkliche Ablenkung in noch gröfserer Ungewifsheit.

Taurin. — Aufser in der Galle ist das Taurin später noch von Cloëtta in der Ochsenlunge und Niere, von Valenciennes und Fremy in den Muskeln des Tintenfisches und der Auster und von mir in bedeutender Menge in den Muskeln verschiedener Fische aufgefunden worden. Wie es aus dem Pferdefleisch abgeschieden wurde, ist schon oben angegeben. Obgleich die Eigenschaften keinen Zweifel liefsen, dafs die fragliche Substanz wirklich Taurin war, wurde noch eine Analyse ausgeführt.

0,5565 Grm. lieferten 0,389 Kohlensäure und 0,2995 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $C_2H_7NSO_3$	Gefunden
C	19,2	19,1
H	5,6	5,9

Inosit. — Dieser von Scherer im Herzmuskel entdeckte Stoff wurde von Cloëtta in der Lunge, Niere, Leber, Milz,

ferner im Harn eines an der Bright'schen Krankheit Leidenden, und von Müller im Gehirn aufgefunden. In der Flüssigkeit anderer Muskeln suchten Socoloff und Panum ihn vergeblich, und er ist, glaube ich, darin noch nicht nachgewiesen. — Der mit basisch-essigsaurem Blei aus der Fleischflüssigkeit erhaltene Niederschlag (siehe oben) wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelblei nach dem Eindampfen mit Weingeist vermischt und der aus Inosit bestehende Niederschlag durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Menge des rein erhaltenen Inosits betrug etwa 1 Grm.; es wurden die Eigenschaften näher geprüft und die Zusammensetzung festgestellt.

0,1465 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,213 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

	Berechnet nach der Formel $\Theta_6H_{12}\Theta_6$	Gefunden
Θ	40,00	39,65
H	6,66	6,90.

Inosinsäure.

Diese Säure ist bisher nur von Liebig untersucht, der sie zuweilen, nicht immer, aus der Fleischflüssigkeit erhielt. Gregory konnte sie nur aus dem Hühnerfleisch gewinnen (aus 7 Pfund Fleisch 4 Grm.), während er sie im Fleisch anderer Thiere vergeblich suchte; eben so ging es anderen Chemikern, von welchen kein Einziger weder im Fleisch, noch in anderen Organen Inosinsäure nachzuweisen vermochte. Ich habe zweimal, aus Häringen und aus Hornfischen, Baryumsalze erhalten, die in ihren äufseren Eigenschaften unter einander und mit dem inosinsauren Baryum Liebig's übereinstimmten, bei der Analyse jedoch verschiedene Zahlen gaben.

Säure aus Häringen. — Die Fleischflüssigkeit von 400 Häringen wurde durch Aufkochen von Albumin befreit, mit Barytwasser ausgefällt, eingedampft, das herauskrystallisirte

Kreatin entfernt und mit verdünnter Schwefelsäure vermischt; der Niederschlag bestand aus schwefelsaurem Baryum und Kalium und Protsäure *).

Das Filtrat wurde wieder mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction vermischt und die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit bis zum dünnen Syrup eingedampft; beim Erkalten erstarrte sie durch Abscheidung von Krystallen, die aus Kreatin und einem schwer löslichen Baryumsalz bestanden und durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt wurden. Das Baryumsalz bildete perlmutterglänzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter lösliche Blättchen. Es wurden zur Analyse zwei verschiedene Krystallisationen benutzt.

I. 0,815 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110° 0,156 Grm. = 19,1 pC. Wasser.

0,657 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,250 schwefelsaures Baryum = 22,2 pC. Ba.

0,3535 Grm. bei 110° getrocknet und mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,334 Kohlensäure und 0,0905 Wasser = 25,8 pC. Є und 2,8 pC. H.

0,1465 Grm. bei 110° getrocknet lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,01725 Grm. = 11,8 pC. N.

II. 0,787 Grm. verloren bei 110° 0,150 Grm. = 19,5 pC. Wasser.

0,615 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,240 schwefelsaures Baryum = 22,9 pC. Ba.

0,462 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,446 Kohlensäure und 0,1235 Wasser = 26,3 pC. Є und 2,9 pC. H.

0,231 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,027 Grm. = 11,7 pC. N.

0,973 Grm. verloren bei 110° 0,199 Grm. = 20,4 pC. Wasser.

---

*) Die von mir (diese Annalen CXXVII, 189) gemachte Angabe, dafs ich die Protsäure nur im Fleische der Plötzen habe auffinden können, mufs ich jetzt dahin berichtigen, dafs sie ebenfalls, wenn auch in weit geringerer Menge, im Fleische der Häringe und Hornfische vorkommt.

Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{17}Ba_2N_5O_{14}$		Gefunden I.	II.
C	25,8	25,8	26,3
H	2,8	2,8	2,9
Ba	22,5	22,2	22,9
N	11,6	11,8	11,7
O	37,3	—	—
	100,0.		

$C_{12}H_{17}Ba_2N_5O_{14} + 8H_2O = 19,3$ pC. H_2O; gef. 19,1, 19,5, 20,4 pC. H_2O.

Als ein zweites Mal 600 Häringe genau auf gleiche Weise verarbeitet wurden, erhielt ich keine Spur dieses Baryumsalzes.

Säure aus Hornfischen. — Die Fleischflüssigkeit von 100 Hornfischen wurde nach Entfernung des Albumins und Ausfällung mit Kalkmilch bei etwa 90° im Wasserbade eingedampft und die vom herauskrystallisirten Kreatin abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Silber gefällt; der Niederschlag wurde nach 24 Stunden gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, nach dem Anrühren mit Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung zuerst in sehr gelinder Wärme, dann über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt. Bei der Neutralisation mit Barytwasser entstand ein Niederschlag eines Baryumsalzes, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurde.

Die perlmutterglänzenden Blättchen des Salzes sind sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Wird das getrocknete Salz mit kochendem Wasser übergossen, so löst sich nur eine geringe Menge, das Uebrige schmilzt harzartig zusammen. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert es tagelang Wasser, schliefslich im Vacuum allmälig noch eine bedeutende Quantität, wefshalb das bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Wasser sich nicht mit Genauigkeit ermitteln läfst. Nach dem Trocknen im Vacuum tritt bei 110° noch weiterer Gewichtsverlust ein.

1,160 Grm., die 24 Stunden über Schwefelsäure gestanden hatten, verloren im Vacuum nach dreimal 24 Stunden (nicht eher wurde das Gewicht constant) 0,138 Grm., dann bei 110° noch 0,018 Grm., im Ganzen also 0,156 Grm. = 13,4 pC. Wasser.

0,327 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,152 schwefelsaures Baryum = 27,2 pC. Ba.

0,1915 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,167 Kohlensäure und 0,052 Wasser = 23,7 pC. Є und 3,0 pC. H.

0,2455 Grm. bei 110° getrocknet lieferten 0,02625 Grm. = 10,7 pC. N.

	Berechnet nach der Formel $Є_{10}H_{14}Ba_2N_4Θ_{11}$	Gefunden
Є	23,9	23,7
H	2,8	3,0
Ba	27,1	27,2
N	11,1	10,7
Θ	35,1	—
	100,0.	

Die aus dem Baryumsalz mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure abgeschiedene Säure bildet nach dem Verdunsten über Schwefelsäure einen farblosen Syrup, der Spuren von Krystallen erkennen läfst. Sie ist in heifsem absolutem Alkohol unlöslich, in heifsem verdünntem Weingeist löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in (wie es scheint) krystallinischen Körnern ab; in Aether ist sie ganz unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht sie sich bedeutend auf und hinterläfst ziemlich schwer verbrennliche Kohle. Beim Erhitzen im Röhrchen liefert sie zuerst unter starkem Aufblähen eine eigenthümlich riechende, sauer reagirende Flüssigkeit, dann ein krystallinisches Sublimat, das mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.

Dafs in der Fleischflüssigkeit zuweilen Säuren, deren Baryumsalze sehr ähnliche Eigenschaften, aber verschiedene Zusammensetzung besitzen, enthalten sind, geht aus diesen Untersuchungen mit Sicherheit hervor.

Aus der Fleischflüssigkeit der Flundern und Ochsenherzen konnte ich bei gleicher Behandlung mit essigsaurem Silber keine der Inosinsäure ähnliche Säure erhalten.

Greifswalde, den 2. November 1864.

---

19) Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kreatinin;

von Dr. *M. Märcker.*

Dessaignes beschrieb 1856 *) eine Base, die er durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kreatinin erhalten hatte, und berechnete aus den Zahlen seiner Analysen für die freie Base die Formel $Є_6H_{10}N_6Θ_3$, für die salzsaure Verbindung derselben $2Є_6H_{10}N_6Θ_3 . 3HCl$. Die Zusammensetzung des anderthalbfach-sauren Salzes, sowie überhaupt die Formel der Base hielt Dessaignes selber damals schon für noch nicht genügend festgestellt; eine neue Untersuchung schien zweckgeboten, dieselbe führte zu wesentlich anderen Resultaten.

Kreatin wurde in einem Schälchen mit Wasser und Salpetersäure übergossen und im Wasserbade so lange erwärmt, bis bei weitem die gröfste Menge des Wassers verdunstet war und angenommen werden konnte, die ganze Menge des Kreatins sei in Kreatinin übergeführt. Die Masse wurde nun in möglichst wenig Wasser gelöst und der Einwirkung von salpetriger Säure, die aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt wurde, unterworfen.

Gleich beim Eintreten der ersten Blasen des Gases entstand eine heftige Reaction; aus der Flüssigkeit begann eine

---

*) Diese Annalen XCVII, 341.

lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas und die Lösung erwärmte sich dabei so bedeutend, dafs die Reaction durch Kühlen gemäfsigt werden mufste. Nach einiger Zeit wurde die Gasentwickelung langsam und die Flüssigkeit nahm von gelöster salpetriger Säure eine tief braune Farbe an. Beim Erkalten schied sich das salpetersaure Salz der neuen Base in wohlausgebildeten Krystallen ab; bei weitem der gröfste Theil des Salzes blieb jedoch in Lösung, aus der durch Zusatz von Ammoniak die freie Base gewonnen wurde.

Dieselbe wurde noch einmal in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak abgeschieden und war dann zur Analyse rein. Sie bildete ein blendend weifses, rauh anzufühlendes Pulver, das unter dem Mikroscop als ein Conglomerat feiner Nadeln erschien. In kaltem Wasser ist die Base sehr schwer, in heifsem leichter, in Weingeist noch weniger als in kaltem Wasser und in Aether gar nicht löslich.

Die Ausbeute aus dem Kreatinin war eine ziemlich wenig befriedigende, da bei Anwendung von 25 Grm. Kreatin höchstens 3 bis 4 Grm. der Base erhalten werden konnten. Die Base gab mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt folgende analytische Resultate.

I. 0,1265 Grm. gaben 0,1545 CO_2 = 33,3 pC. C und 0,0615 H_2O = 5,4 pC. H.

II. 0,1855 Grm. gaben 0,2235 CO_2 = 32,9 pC. C und 0,095 H_2O = 5,7 pC. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_8N_4O_2$, wie der Vergleich der gefundenen und berechneten Zahlen zeigt.

	Für $C_4H_8N_4O_2$ berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_4	33,2	33,3	32,9
H_8	5,5	5,4	5,7

Auch die Analysen des salzsauren und salpetersauren Salzes der Base sprechen für obige Formel.

Das salzsaure Salz wurde durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Salzsäure erhalten; beim raschen Ver-

dunsten krystallisirte es in Blättchen, beim langsamen Verdunsten im Vacuum in farblosen durchsichtigen Prismen. Es ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, ziemlich schwer löslich in starkem Weingeist und vollkommen unlöslich in Aether. Es enthält Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. C- und H-*Bestimmung* mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer.

0,224 Grm. gaben 0,228 CO_2 = 27,6 pC. C und 0,102 H_2O = 5,0 pC. H.

0,242 Grm. gaben 0,2405 Grm. CO_2 = 27,1 pC. C und 0,0975 H_2O = 4,6 pC. H.

II. N-*Bestimmung.* 0,218 Grm. mit Natronkalk geglüht neutralisirten 8,9 CC. einer Schwefelsäure, deren CC. entsprach 0,0075 N = 30,7 pC. N.

III. Cl-*Bestimmung.* 0,2865 Grm. mit salpetersaurem Silber aus saurer Lösung ausgefällt gaben 0,225 AgCl = 19,1 pC. Cl.

IV. Aq.-*Bestimmung.* 0,1800 Grm. verloren bei 110° C. 0,0185 H_2O, entsprechend 10,2 pC. aq.

Auch diese Zahlen stimmen zu der Zusammensetzung $C_4H_8N_4O_2$ und führen für das salzsaure Salz zu der Formel $C_4H_8N_4O_2$. HCl.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
C_4	26,8	27,6	27,1	—	—
H_9	4,9	5,0	4,6	—	—
N_4	31,1	—	30,7	—	—
Cl	19,6	—	—	19,1	—
O_2	—	—	—	—	—
H_2O	9,2	—	—	—	10,2

Bei der Kohlenstoffbestimmung I. war versäumt worden metallisches Kupfer vorzulegen, daher vielleicht der um 0,8 pC. zu hohe Kohlenstoffgehalt.

Aus der salzsauren Verbindung wurde vergeblich zu wiederholten Malen versucht eine Platin- oder Gold-Verbindung darzustellen; die mit der salzsauren Base vermischten

Lösungen von Gold- oder Platinchlorid zersetzten sich am Licht und in der Wärme äufserst leicht, unter Abscheidung von metallischem Platin oder Gold.

Das salpetersaure Salz befindet sich, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Kreatinin in Lösung und scheidet sich aus dieser bei ziemlicher Concentration in schönen grofsen Krystallen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein sind.

Dieselben bilden grofse farblose durchsichtige rhombische Tafeln, die in Wasser etwas weniger löslich sind als die salzsaure Verbindung, in Weingeist und Aether sich aber so gut wie gar nicht lösen.

Ihre Analyse mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer ausgeführt ergab Folgendes :

0,2605 Grm. gaben 0,225 $ЄΘ_2$ = 23,5 pC. Є und 0,0975 $H_2Θ$ = 4,2 pC. H,

welche Zahlen mit den für die Formel $Є_4H_8N_4Θ_2, NHΘ_3$ berechneten gut übereinstimmen, denn

	berechnet	gefunden
$Є_4$	23,3	23,5
H_8	4,3	4,2

Die Mutterlauge, aus der die Base $Є_4H_8N_4Θ_2$ durch Ammoniak entfernt war, enthielt nun noch, aufser einer grofsen Menge von salpetersaurem Ammon, eine andere organische Base in ziemlicher Quantität, wie eine Probe beim Verbrennen auf Platinblech ergab. Die Lösung wurde nun, um diese zu gewinnen, langsam verdampft, wo sich die gröfste Menge neben wenig salpetersaurem Ammon zuerst abschied. Die ganze auskrystallisirte Masse wurde in heifsem verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte vor dem salpetersauren Ammon die Base heraus, die nach einmaligem Umkrystallisiren in zur Analyse tauglichem Zustande war.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 25 Grm. Kreatinin immerhin 2 bis 3 Grm.; eine gewifs nicht unbedeutende

Menge mufste, da sie von salpetersaurem Ammon nicht zu trennen war, verloren gegeben werden.

Die Base krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schwach gelb gefärbten kugelförmigen Warzen, die in Wasser und in nicht zu starkem Weingeist leicht, in Aether nicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,3945 Grm. mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,4805 CO_2 = 33,2 pC. C und 0,194 H_2O = 5,4 pC. H.

Diese Zahlen stimmen vollkommen mit denen nach der Formel $C_4H_8N_4O_2$ berechneten überein, wie ein Vergleich zeigt.

	berechnet	gefunden α	β
C_4	33,2	33,3	33,2
H_8	5,5	5,4	5,4

Zur Bestätigung dieser Formel wurden die salzsaure Verbindung und deren Platindoppelsalz dargestellt und der Analyse unterworfen.

Die Base löste sich leicht in Salzsäure und es krystallisirte aus dieser Lösung das *salzsaure Salz* beim Verdunsten im Vacuum heraus; dasselbe war in Wasser selbst in der Kälte sehr leicht löslich, etwas schwerer in Weingeist und bildete weifse durchscheinende Krystallblättchen. Eine Chlorbestimmung wurde zur Feststellung der Identität der Formel mit der eben beschriebenen Base für ausreichend erachtet.

0,2075 Grm. Substanz gaben 0,1600 AgCl = 19,1 pC. Cl.

	berechnet	Base α	β
Cl	19,6	19,1	19,1

Das Platindoppelsalz war in Wasser ziemlich löslich, liefs sich aber in der Wärme und am Licht nur unter theilweiser Zersetzung verdampfen, wurde daher durch Vermischen ganz concentrirter Lösungen der salzsauren Base und Platinchlorid auf Zusatz von Aetherweingeist, in dem das entstandene Doppelsalz unlöslich war, gewonnen. Es bestand aus harten, schön

gelb gefärbten Täfelchen, die in Wasser und Weingeist löslich, in Aether und Aetherweingeist unlöslich sind.

Die mit dieser Verbindung angestellte Platinbestimmung ergab folgende Zahlen :

0,1535 Grm. Substanz gaben 0,0445 Pt = 28,7 pC. Pt.

Für $C_4H_8N_4O_2 . HCl, PtCl_2$:

	berechnet	gefunden
Pt	28,2	28,7.

Somit hatte ich es hier mit zwei isomeren Basen von der Formel $C_4H_8N_4O_2$ zu thun, die in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden sind.

Was die Bildung der Basen aus dem Kreatinin anbetrifft, so läfst sich dieselbe durch folgende Umsetzungsgleichung ausdrücken :

$$2\,C_4H_7N_3O + 11\,O = N_2 + 3\,H_2O + 4\,CO_2 + C_4H_8N_4O_2$$
Kreatinin.

Zum Kreatin stehen die Basen in sehr einfacher Beziehung, sie enthalten 1 At. H weniger und 1 At. N mehr :

$C_4H_9N_3O_2$	$C_4H_8N_4O_2$
Kreatin	Neue Base.

Die in Wasser unlösliche Base α schmilzt unter heftiger Reaction und bedeutender Gasentwickelung bei 210° C. momentan zu einer farblosen Flüssigkeit, die sofort wieder zu einer gelblich gefärbten Masse erstarrt, welche in Wasser sehr wenig löslich ist, sich aber durch Salzsäure leicht in zwei Theile trennen läfst, in einen löslichen mit basischen Eigenschaften, und einen unlöslichen amorphen braunen Körper, der hartnäckig allen Versuchen, ihn in zur Analyse taugliche Form zu bringen, widerstand.

Die salzsaure Lösung, welche nur schwach gefärbt war, wurde vollends mit Thierkohle entfärbt und aus ihr durch Zusatz von Ammoniak die freie Base als ein flockig gelatinöser farbloser Niederschlag erhalten, der sich in grofsen

Mengen überschüssigen Ammoniaks, leicht in Kalilauge löste. Zur Analyse wurde die Base bei 100⁰ C. getrocknet.

0,1425 Grm. mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,167 Grm. CO_2, entsprechend 31,95 pC. C, und 0,0595 Grm. H_2O, entsprechend 4,56 pC. H.

0,149 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 51,5 pC. N.

Daraus berechnet sich die Formel der neuen Base zu $C_7H_{12}N_{10}O_2$:

	berechnet	gefunden
C	31,4	31,9
H	4,5	4,5
N	52,2	51,5
O	11,9	—
	100,0.	

Mit derselben Formel übereinstimmend wurde die salzsaure Base gefunden. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich und schwer daraus krystallinisch zu erhalten, schwer löslich dagegen in Alkohol. Als eine heifse ziemlich concentrirte wässerige Lösung mit absolutem Alkohol vermischt wurde, bis in der Wärme ein bleibender Niederschlag erschien, schied sich beim Erkalten die salzsaure Verbindung in feinen Krystallnadeln ab.

0,1255 Grm. Substanz gaben 0,061 AgCl, entsprechend 12,03 pC. H.
Die Formel $C_7H_{12}N_{10}O_2$, HCl würde einen Gehalt von 11,67 pC. Cl erfordern.

Die bei Entstehung der Base auftretenden Gasarten bestanden theils aus Kohlensäure, theils aus einem ammoniakalisch, oder vielmehr methyl- oder äthylaminartig riechendem Gase. Ein Versuch, ihre Menge und ihr Verhältnifs zu einander quantitativ zu bestimmen, scheiterte an der äufserst heftigen, fast explosionsartigen Zersetzung der ursprünglichen Base. Wenn Aethylamin und Methylamin bei der Zersetzung auftreten, so findet dieselbe vielleicht ihre Erklärung in der folgenden Gleichung :

$$3\,C_4H_8N_4O_2 = C_7H_{12}N_{10}O_2 + CH_5N + C_2H_7N + 2\,CO_2$$

Base *a* — Neue Base — Methylamin — Aethylamin.

Die isomere Base *β* $C_4H_8N_4O_2$ verhält sich beim Erhitzen nicht in derselben Weise. Sie schmilzt bei 195° C. zu einer braun gefärbten Flüssigkeit, entwickelt bei 220° C. träge Gas und verkohlt. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie und zersetzt sich mit lebhafter Flamme, unter Zurücklassung eines bedeutenden kohligen Rückstandes.

Brom wirkt auf die Base *α* $C_4H_8N_4O_2$ äufserst energisch ein.

Die Base wurde mit Wasser übergossen und Brom tropfenweise hinzugefügt. Die Farbe der ersten zugesetzten Tropfen verschwand unter bedeutender Temperaturerhöhung sofort; gegen Ende der Operation mufste im Wasserbade gelinde erwärmt, jedoch ein Ueberschufs von Brom möglichst sorgfältig vermieden werden, da dieser Veranlassung zur Bildung eines Harzes mit sehr wenig einladenden Eigenschaften gab. Bei vorsichtigem Bromzusatz bildete sich zum gröfsten Theil eine in Wasser leicht lösliche bromhaltige Verbindung, die jedoch vollkommen ohne basische Eigenschaften war, während die Lösung eine stark saure Reaction von gebildeter Bromwasserstoffsäure zeigte.

Die Lösung wurde zur Verjagung der Bromwasserstoffsäure verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum der Verdunstung überlassen. Bei gehöriger Concentration schieden sich aus der Flüssigkeit schwach gelb gefärbte Krystallnadeln ab, die nach dem Abpressen der Mutterlauge und nochmaligem Umkrystallisiren zur Analyse rein waren.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,162 Grm. mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,1145 CO_2 = 19,2 pC. C und 0,0595 H_2O = 3,8 pC. H.

0,192 Grm. mit Kalk geglüht, in Salpetersäure gelöst, mit Silberlösung gefällt gaben 0,175 AgBr = 35,9 pC. Br.

Nach diesen Zahlen berechnet sich für die Bromverbindung wahrscheinlich die Zusammensetzung $Ɵ_4H_7N_4BrΘ_2$, obgleich die Kohlenstoffbestimmung zu niedrig ausgefallen ist.

	berechnet	gefunden
$Ɵ_4$	21,4	19,2
H_7	3,2	3,8
N_4	25,1	—
Br	35,8	35,9
$Θ_2$	14,4	—
	100,0.	

Wurde die Base *α* $Ɵ_4H_8N_4Θ_2$ mit überschüssigem Brom in ein Rohr geschlossen und auf 120° C. erhitzt, so verwandelte sich dieselbe in das schon oben erwähnte Bromharz, das trotz aller Anstrengungen, wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, in einem zur Analyse tauglichen Zustande nicht zu erhalten war.

Die vollkommen trockene Base *α* $Ɵ_4H_8N_4Θ_2$ wurde mit Jodäthyl im verschlossenen Rohr auf 120° C. erhitzt, und als bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung stattgefunden, bis 160° C. gegangen. Eine Reaction hatte nun stattgefunden, aber nicht in gewünschter Weise; die Base war unter der Einwirkung des Jodäthyls zu einem braunen, viel freies Jod enthaltenden Syrup zusammengeschmolzen.

Ein einziges Mal unter vielen Versuchen hatte sich der Röhreninhalt in ziemlich grofse farblose Krystalle verwandelt, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösten, aber nicht in zur Analyse hinreichender Menge gebildet waren. Wefshalb die anderen Versuche nicht dasselbe Resultat ergaben, konnte nicht ermittelt werden.

Der entstandene braune Syrup wurde, nachdem das überschüssige Jodäthyl abdestillirt war, zur Entfernung des Jods mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht. Bei dieser

Operation trat jedoch aufser der Entfernung des Jods noch eine andere Zersetzung ein : aus der Lösung entwickelte sich Aethylamin, das schon an seinem characteristischem Geruch zu erkennen war, aber noch durch die Analyse seines Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde. Zu dem Zweck wurde in einem Kölbchen mit aufgesetztem Destillirrohr und vorgelegter Salzsäure zersetzt, die salzsaure Lösung im Wasserbade concentrirt und noch heifs mit Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die mit Platinsalmiak nicht zu verwechseln waren.

0,097 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,037 Pt, entsprechend 38,2 pC. Pt.

Für salzsaures Aethylamin-Platinchlorid berechnet sich ein Platingehalt von 39,2 pC.

Der Syrup war durch das Silberoxyd vollkommen entfärbt und in Wasser löslich geworden; die Lösung enthielt jedoch nun eine bedeutende Menge Silber, das durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingeengt und der Krstallisation überlassen; sie erstarrte zu einem Haufwerk feiner Nadeln, die auf einem kleinen Filter gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Leider mufste dadurch von der an sich schon geringen Ausbeute noch ein Theil verloren werden. Die Krystalle waren weifse seideglänzende Nadeln mit basischen Eigenschaften, äufserst leicht löslich in allen Lösungsmitteln, die mit Säuren noch leichter lösliche Salze bildeten.

Die freie Base schmilzt bei 152° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 142° zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Ihre Analyse gab $\text{Є} = 35{,}2$, $H = 5{,}9$, $N = 11{,}4$. Für $\text{Є}_4H_9N\Theta_4$ berechnen sich $\text{Є} = 35{,}5$, $H = 6{,}5$, $N = 10{,}4$. Diese aufgestellte Formel bedürfte indefs noch weiterer Bestätigung, die mir aus Mangel an Material unmöglich war.

Dessaignes hatte eine Zersetzung seiner Base durch Salzsäure kurz beschrieben; sie sollte dabei in Salmiak, Oxalsäure und eine krystallinische Säure zerfallen, die Strecker als Methylparabansäure erkannte und anderweitig darstellte. Ich habe in der Absicht, die Methylparabansäure zu erhalten, den Versuch wiederholt; beim Kochen mit Salzsäure war jedoch die Zersetzung nicht vollständig, beim Erhitzen im verschlossenen Rohr dagegen zu weit gegangen, so dafs neben Salmiak Oxalsäure und auch immer Kohlensäure auftrat, wahrscheinlich von der Zersetzung des Harnstoffs, der sich aus Parabansäure neben Oxalsäure durch Kochen mit Säuren bildet. In geringer Menge erhielt ich, wenn ich zur Entfernung der Oxalsäure mit Kalkmilch neutralisirte und den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure ausfällte, das Calciumsalz einer stickstoffhaltigen organischen Säure, leider in zur Analyse nicht ausreichender Menge, wahrscheinlich der Methylparabansäure, oder der durch Zersetzung mit Basen daraus hervorgehenden Methyloxalursäure.

Dessaignes hält die bei der Zersetzung der Base duch Salzsäure auftretende Oxalsäure für ein neben Methylparabansäure sich bildendes Product, und drückt die Umsetzung nach seiner Formel $C_6H_{10}N_6O_3$ durch folgende Gleichung aus :

$$\underset{}{C_6H_{10}N_6O_3} + 4\,H_2O = \underset{\text{Methylparabansäure}}{C_4H_4N_2O_3} + 4\,NH_3 + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}$$

Nach der von mir angenommenen Formel $C_4H_8N_4O_2$ würde die Oxalsäure von der weiteren Zersetzung der Methylparabansäure stammen, wofür die Unregelmäfsigkeit, mit der die Zersetzung verläuft, zu sprechen scheint. Die Bildung der Methylparabansäure würde einfach durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\underset{\text{Base aus Kreatinin}}{C_4H_8N_4O_2} + H_2O = 2\,NH_3 + \underset{\text{Methylparabansäure.}}{C_4H_4N_2O_3}$$

Derselben Ansicht scheint Strecker zu sein, wenn er sagt (Lehrb. der org. Chemie, 3. Aufl., S. 426) : „Die Zusammensetzung der Base ist nicht sicher ermittelt; wahrscheinlich erscheint die Formel

$$C_4H_6N_4O = \left.\begin{array}{r} C_2N_2 \\ CO \\ CH_3 \\ H_3 \end{array}\right\} N_2,$$

wonach sie Bicyanmethylharnstoff wäre. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° C. liefert sie Methylparabansäure und Salmiak :

$$C_4H_6N_4O + 2\,H_2O = C_4H_4N_2O_3 + 2\,NH_3.\text{“}$$

Strecker's angenommene Formel $C_4H_6N_4O$ unterscheidet sich von der meinigen nur durch den Mindergehalt von 1 Wasser; man könnte ihre Constitution ausdrücken durch die typischen Formeln :

$$\begin{array}{c} \underline{C_2N_2} \\ \left.\begin{array}{r} H_4 \\ CH_3 \end{array}\right\} N_2 \\ \left.\begin{array}{r} CO \\ H \end{array}\right\} O \end{array} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{r} CN \\ C_2O_2 \\ CH_3 \\ H_5 \end{array}\right\} N_3.$$

Die isomere Base β $C_4H_8N_4O_2$ giebt bei der Zersetzung mit Salzsäure dieselben eben beschriebenen ungünstigen Resultate.

Greifswald, den 2. November 1864.

Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure;

von *N. Menschutkin* *).

Wenn man die neutralen Salze und die neutralen Aether der phosphorigen Säure betrachtet, so findet man einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen diesen beiden Klassen von Körpern. Während in den neutralen Salzen die Metalle nur 2 At. Wasserstoff ersetzen, sind in den neutralen Aethern die 3 At. Wasserstoff der phosphorigen Säure durch Alkoholradicale ersetzt. Mehrere organische Säuren zeigen Aehnliches. Die Untersuchung der Milchsäure und anderer analoger Säuren hat zur Entwickelung des Begriffs : *alkoholischer* Wasserstoff geführt, d. i. von Wasserstoff, welcher nicht durch Metalle, wohl aber durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzbar ist. In der Absicht, die Säure $P(\Theta_2H_3\Theta)H_2\Theta_3$ zu erhalten, welche existiren mufs, wenn die phosphorige Säure alkoholischen Wasserstoff enthält, habe ich die Einwirkung des Chloracetyls auf phosphorige Säure untersucht. Die Reaction geht indessen in etwas anderer Weise vor sich.

Man bringt 1 Aeq. phosphorige Säure und 1 Aeq. Chloracetyl in Röhren, welche man vor der Lampe verschliefst und die man während 50 bis 55 Stunden im Oelbad auf 120^0 erhitzt. Es ist durchaus nothwendig, die Röhren während der Dauer dieses Versuchs zwei- oder dreimal zu öffnen. Jedesmal entweichen grofse Mengen Chlorwasserstoffsäure. Nach beendigter Einwirkung ist alles Chloracetyl verschwunden, und man findet in der Röhre eine ganz weifse und krystallinische Masse. Man trocknet diesen Körper bei 100^0

*) Compt. rend. LIX, 295.

in einem Kohlensäurestrom. Die Chlorwasserstoffsäure entweicht vollständig; zugleich destillirt Essigäure über.

Die Analysen des auf diese Art erhaltenen Körpers ergaben, dafs seine Zusammensetzung bei jeder Darstellung wechselt. Man löst ihn in Wasser und neutralisirt die stark saure Lösung fast vollständig mit Kali. Durch Eindampfen der Flüssigkeit erhält man Krystalle. Eine zweite Krystallisation giebt schöne schief-rhombische Krystalle, welche das Kalisalz einer neuen Säure sind, für die ich die Bezeichnung *acetopyrophosphorige Säure* vorschlage.

Die acetopyrophosphorige Säure wurde erhalten durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird zu Syrupconsistenz eingedampft und dann unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt. Sie wird zu einer krystallinischen Masse, die in hohem Grade der phosphorigen Säure ähnlich sieht, nur weniger zerfliefslich als diese ist. Die Analyse ergab für sie eine der Formel $P_2(C_2H_3O)H_3O_5 + 2\,H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Das Krystallisationswasser geht bei 100° weg.

	berechnet	gefunden
C_2	12,76	11,90
H_6	3,18	3,60
P_2	32,97	33,45
O_6	51,09	—
	100,00	
$2\,H_2O$	16,07	16,10.

Die acetopyrophosphorige Säure ist eine dreiatomige aber zweibasische Säure. Das Bleisalz, welches Pb_3 enthält, ist ein überbasisches Salz, wie die Bleisalze vieler mehratomigen organischen Säuren. Die acetopyrophosphorige Säure schmilzt nicht, aber bei hinreichend hoher Temperatur zersetzt sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff.

Kalisalz. — Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung $P_2(C_2H_3O)HK_2O_5 + 2^1/_2\,H_2O$. Bei 110° entweichen $1^1/_2\,H_2O$ und das Salz bleibt mit 1 H_2O verbunden.

	berechnet	gefunden
C_2	8,51	8,35
H_6	2,12	2,07
K_2	27,65	27,55
P_2	21,98	22,14
O_7	39,74	—
	100,00	
$1^1/_2 H_2O$	9,5	10,57.

Bei 120° wird das Salz wasserfrei. Die Formel

$$P_2(C_2H_3O)HK_2O_6$$

verlangt 29,54 pC. Kalium; gefunden wurden 28,81 pC.

	berechnet	gefunden
$2^1/_2 H_2O$	15,95	16,31.

Die Krystalle sind sehr löslich in Wasser. Sie verwittern rasch und zerfallen dabei in Stücke nach einer sehr leicht zu erhaltenden Spaltungsrichtung. Durch Kochen mit überschüssigem Kali wird dieses Salz zu essigsaurem und phosphorigsaurem Salz gespalten.

Das *Barytsalz* $P_2(C_2H_3O)HBa_2O_5$ erhält man durch Fällung des Kalisalzes mit einem löslichen Barytsalz. Der Niederschlag wird mit der Zeit krystallinisch.

	berechnet	gefunden
C_2	7,42	—
H_4	1,23	—
Ba_2	42,40	43,00
P_2	19,10	19,36
O_6	29,85	—
	100,00.	

Das *Bleisalz* bildet einen weifsen Niederschlag.

	berechnet	gefunden
C_2	4,84	4,61
H_3	0,60	0,97
Pb_3	62,66	62,19
P_2	12,51	12,12
O_6	19,39	—
	100,00.	

Salpetersaures Silber giebt mit dem Kalisalz einen weifsen Niederschlag. Bringt man diesen Niederschlag auf ein Filter, so reducirt sich das Silber fast augenblicklich.

Die Bestimmungen des Phosphors wurden in der Art ausgeführt, dafs die Substanz mit concentrirter Salpetersäure in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 150° erhitzt wurde. Die Oxydation geht sehr langsam vor sich und erfordert gewöhnlich mehr als 30 Stunden.

Die Einwirkung des Chloracetyls auf die phosphorige Säure wird ausgedrückt durch die Gleichung :

$$2\,PH_3O_3 + 2\,\Theta_2H_3\Theta Cl = P(\Theta_2H_3\Theta)H_3\Theta_5 + \Theta_2H_4\Theta_2 + 2\,HCl.$$

Was die Constitution der acetopyrophosphorigen Säure betrifft, so kann man sie in der Art auffassen, dafs man diesen Körper als pyrophosphorige Säure betrachtet, in welcher 1 At. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.

$$2\left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}P_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5 \text{ (pyrophosphorige Säure).}$$

Ersetzt man in der Formel der pyrophosphorigen Säure 1 At. Wasserstoff durch Acetyl, so erhält man die typische Formel der acetopyrophosphorigen Säure, nämlich

$$\left.\begin{matrix}P_2\\(\Theta_2H_3\Theta)H_3\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Die Existenz der acetopyrophosphorigen Säure deutet darauf hin, dafs alkoholischer Wasserstoff in der phosphorigen Säure enthalten ist, und macht die Existenz der acetophosphorigen Säure $P(\Theta_2H_3\Theta)H_2\Theta_3$ wie auch die der pyrophosphorigen Säure $P_2H_4\Theta_5$ sehr wahrscheinlich. Ich beschäftige mich jetzt damit, diese Vermuthungen zu prüfen.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt, welchem ich meinen Dank für seinen wohlwollenden Rath auszusprechen habe.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XXXVIII. Ueber Diamidosalicylsäure;

von *Alexander Saytzeff* aus Kasan.

Nachdem Griefs Monoamidosäuren durch Behandlung mit salpetriger Säure in Diazoverbindungen übergeführt hat, liegt es nahe zu vermuthen, dafs man aus den Diamidosäuren durch gleiche Behandlung Tetraazosäuren erhalten werde. Von den Diamidosäuren ist meines Wissens bis jetzt erst eine, nämlich die Diamidobenzoësäure, bekannt, aber erst nach wenigen Seiten hin untersucht.

Die kürzlich von R. Schmitt *) über die Monoamidosalicylsäure publicirte Arbeit hat mir Veranlassung gegeben, die Diamidosalicylsäure darzustellen und sie in der angedeuteten Richtung weiter zu untersuchen. Dieselbe mufs, wenn sie sich gegen salpetrige Säure der Monoamidosalicylsäure ähnlich verhält, eine Tetraazosalicylsäure liefern, und diese dann durch Wasser weiter in Gallussäure umgewandelt werden im Sinne folgender Gleichungen :

$$\underbrace{C_{14}H_8N_2O_6}_{\text{Diamidosalicylsäure}} + 2\,NO_3 = \underbrace{C_{14}H_2N_4O_6}_{\text{Tetraazosalicylsäure}} + 6\,HO;$$

$$\underbrace{C_{14}H_2N_4O_6}_{\text{Tetraazosalicylsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Dioxysalicylsäure (Gallussäure)}} + 4\,N.$$

Leider haben diese Versuche nicht das gewünschte Resultat gehabt. Die Tetraazosalicylsäure ist, wenn sie über-

*) Dessen Habilitationsschrift, Marburg 1864.

haupt existirt, eine so unbeständige Verbindung, dafs es nicht gelang, sie zu isoliren. Ich beschränke mich defshalb auf die Beschreibung und Characterisirung der Diamidosalicylsäure.

Diamidosalicylsäure $HO . (C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ (H_2N)_2 \end{matrix}\right\}O_2)[C_2O_2]O.$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde nicht die freie Dinitrosalicylsäure, sondern der nach Cahours' *) Methode aus Gaultheriaöl dargestellte dinitrosalicylsaure Methyläther angewandt. Gleiche Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure werden nach Cahours in einen geräumigen, durch kaltes Wasser abgekühlten Kolben eingetragen, und dann langsam so lange Gaultheriaöl in das Gemisch eingebracht, bis die einzelnen Tropfen sich nicht mehr lösen. Man setzt hierauf noch etwas von der Säuremischung zu, rührt gut um und läfst das Ganze einige Zeit stehen.

Trägt man nun die stark gelb gefärbte Flüssigkeit in das sieben- bis achtfache Volum Wasser, so scheidet sich der Dinitrosalicylsäuremethyläther, gemengt mit Trinitrosalicylsäuremethyläther und Dinitroanisol, als hellgelbe Masse aus. Zur Trennung dieser Substanzen wird ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol benutzt.

Wird das Gemenge in heifsem Alkohol gelöst, so scheiden sich nach dem Erkalten der Dinitrosalicylsäureäther und das Dinitranisol rasch aus, während der Trinitrosalicylsäureäther fast ganz gelöst bleibt. Da aber das Dinitranisol in Alkohol viel leichter löslich ist, als der Dinitrosalicylsäureäther, so gelingt es, letzteren durch mehrmaliges Umkrystallisiren in schwach gelblich gefärbten Krystallschüppchen rein zu erhalten.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXV, 6; diese Annalen LXIX, 230.

Die Ausbeute an Dinitrosalicylsäureäther ist nach dieser Methode ziemlich bedeutend und um so beträchtlicher, je besser die Mischung von Schwefel- und Salpetersäure beim Eintragen von Gaultheriaöl abgekühlt war; vernachlässigt man die Abkühlung, so vermehrt sich die Menge des Dinitranisols auf Kosten des gewünschten Products.

Bei der Ueberführung des Dinitrosalicylsäuremethyläthers in Diamidosalicylsäure habe ich mich mit dem besten Erfolg der Methode bedient, wodurch es Lautemann *) gelang, die Pikrinsäure in das Pikrammoniumjodid umzuwandeln.

Uebergiefst man in einem mittelgrofsen Kolben Jodphosphor mit einer geringen Menge Wasser und setzt dann höchstens 4 bis 5 Grm. von dem Dinitrosalicyläther hinzu, so beginnt nach kurzem Erwärmen auf dem Sandbade eine sehr lebhafte Reaction. Hierauf entfernt man die Flasche vom Sandbad und überläfst sie so lange sich selbst, bis die Einwirkung vorüber ist, was man daran erkennt, dafs sich kein ungelöster Aether mehr in der Flüssigkeit befindet. Man trägt dann in die heifse Flüssigkeit wiederum eine der ersten gleiche Menge des Aethers ein und wiederholt diefs so lange, als sich derselbe noch auflöst. Zu der vom abgeschiedenen Jod dunkel gefärbten Flüssigkeit fügt man nun etwas Wasser und trägt so lange unter Kochen Stückchen von Phosphor ein, bis sie eine bernsteingelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird sie durch Filtration von dem abgeschiedenen amorphen Phosphor befreit und zuerst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade eingedampft, bis sie zu einer Krystallmasse erstarrt, welche aus Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure besteht.

Um aus letzterer die freie Diamidosalicylsäure zu bereiten, wurde folgendermafsen verfahren. In eine kalte al-

*) Diese Annalen CXXV, 1.

koholische Lösung von 100 Theilen Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure wurde eine wässerige Lösung von 25 Theilen calcinirter, oder 60 Theilen gewöhnlicher krystallisirter Soda gebracht. Die Diamidosalicylsäure schied sich sofort in kleinen fast farblosen Nädelchen aus. Nimmt man mehr als die angegebene, zur Zersetzung der Jodwasserstoffverbindung gerade erforderliche Menge Soda, so erleidet man einen Verlust an Diamidosalicylsäure dadurch, dafs sich ein grofser Theil derselben unter Färbung im kohlensauren Natron löst. Auch färbt sich dann die zurückbleibende Säure selbst beträchtlich und läfst sich nicht wieder farblos erhalten. Die auf die angegebene Art ausgeschiedene Säure mufs sogleich sehr schnell abfiltrirt, mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und zwischen Fliefspapier abgetrocknet werden.

Die Diamidosalicylsäure krystallisirt in kleinen, farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem viel leichter löslich, scheidet sich aber beim Erkalten nicht mehr farblos aus, wefshalb es nicht thunlich ist, sie aus heifsem Wasser umzukrystallisiren. In Alkohol, kaltem sowohl wie heifsem, ist sie fast unlöslich. Von verdünnten Säuren, mit denen sie lösliche Verbindungen eingeht, wird sie leicht aufgenommen, die Lösungen zersetzen sich aber an der Luft sehr leicht, mit Ausnahme der Jodwasserstoffsäureverbindung, welche besonders bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure ziemlich beständig ist. In Essigsäure ist die Diamidosalicylsäure unlöslich und verbindet sich, wie es scheint, auch nicht damit. Versetzt man die wässerige Lösung der Diamidosalicylsäure mit einigen Tropfen von neutralem Eisenchlorid, so färbt sie sich braunroth und läfst nach einiger Zeit schwarze Flocken fallen. Wird salpetrige Säure zu der in kaltem Wasser oder Alkohol suspendirten Säure geleitet, so löst sie sich anfänglich auf, die Lösung färbt sich aber bald stark braun und es scheidet

sich nach und nach ein schwarzer flockiger Körper ab. Alle Versuche, diese schwarze Substanz zu vermeiden, sind ohne Erfolg gewesen, ich konnte niemals durch diese Reaction zu einem wohl characterisirten Zersetzungsproduct der Diamidosalicylsäure gelangen.

Im trockenen Zustand ist die Säure beständiger als im feuchten und läfst sich unter dem Exsiccator einige Zeit unverändert aufbewahren. Die Diamidosalicylsäure enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

I. 0,1881 Grm. *) lieferten 0,3443 Kohlensäure und 0,0880 Wasser, entsprechend 49,92 pC. Kohlenstoff und 5,19 pC. Wasserstoff.

II. 0,2399 Grm. gaben 0,4410 Kohlensäure und 0,1082 Wasser, entsprechend 50,13 pC. Kohlenstoff und 5,01 pC. Wasserstoff.

III. 0,3969 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 1,0905 Platinsalmiak (entsprechend 17,00 pC. Stickstoff); derselbe lieferte nach dem Glühen 0,4756 Grm. Platin, entsprechend 16,80 pC. Stickstoff.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	84	50,00	49,92	50,13	—
H_8	8	4,76	5,19	5,01	—
N_2	28	16,66	—	—	16,8
O_6	48	28,58	—	—	—
	100	100,00.			

Die Bildung der Diamidosalicylsäure aus dinitrosalicylsaurem Methyloxyd geht also in der Weise vor sich, dafs die beiden Nitrogruppen zu Amidogruppen reducirt werden, während das Methyl, ebenfalls durch H ersetzt, wahrscheinlich als Jodmethyl austritt, wie folgende Formel ausspricht :

$$C_2H_3O \, . \, C_{14}H_3(NO_4)_2O_5 + 13\,HJ = C_{14}H_4(H_2N)_2O_6 + C_2H_3J + HO + 12\,J.$$

*) Alle Analysen, bei denen nichts weiter bemerkt ist, wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer ausgeführt.

Verbindungen der Diamidosalicylsäure.

Die Diamidosalicylsäure ist zwar ein Abkömmling der Salicylsäure, in deren Radical zwei Atome Wasserstoff durch zwei Ammoniakreste vertreten sind, aber sie weicht in ihren Eigenschaften so weit von derselben ab, dafs sie nur ihrem Ursprung und ihrer chemischen Constitution nach damit verglichen werden kann. Sie geht keine Verbindungen ein, in denen sie die Rolle einer Säure spielt, sondern vereinigt sich nur mit Säuren zu meist sehr gut krystallisirenden Salzen, in welchen sie als zweisäurige Basis fungirt. Ich habe folgende Verbindungen derselben untersucht.

Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure

$$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_2)[C_2O_2]O, 2HJ + 3aq.$$

Diese Verbindung wird entweder nach der oben bereits angegebenen Methode durch Behandlung von Dinitrosalicylsäureäther mit Jodphosphor und Wasser direct, oder durch Auflösen der freien Diamidosalicylsäure in Jodwasserstoffsäure erhalten.

Aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt sie in schönen, schwach gelblich gefärbten, rhombischen Tafeln aus. In Wasser und Alkohol löst sie sich sehr leicht. In wässeriger Lösung bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure ist sie beständig; in neutraler Lösung dagegen zersetzt sie sich unter Bräunung der Flüssigkeit. Beim Vermischen der Lösung mit kohlensaurem Natron, essigsaurem Natron oder Schwefelammonium scheidet sich freie Diamidosalicylsäure aus.

I. 0,3636 Grm. zwischen Fliefspapier getrocknete Substanz gaben bei der Analyse 0,2560 Kohlensäure und 0,0998 Wasser, entsprechend 19,2 pC. Kohlenstoff und 3,04 pC. Wasserstoff.

II. 0,4263 Grm. gaben 0,2936 Kohlensäure und 0,1250 Wasser, entsprechend 18,78 pC. Kohlenstoff und 3,25 pC. Wasserstoff.

III. 0,5354 Grm. mit Kalk geglüht und in chemisch-reiner Salpetersäure gelöst lieferten nach der Fällung mit salpetersaurem Silber 0,5619 Jodsilber, entsprechend 0,3038 Grm. oder 56,74 pC. Jod.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	84	18,64	19,2	18,78	—
H_{13}	13	2,88	3,04	3,25	—
N_2	28	6,20	—	—	—
O_9	72	15,98	—	—	—
J_2	253,6	56,30	—	—	56,74
	450,6	100,00.			

Aus diesen Zahlen folgt, dafs die Verbindung mit drei Aequivalenten Wasser krystallisirt. Leider war es mir nicht möglich, eine directe Wasserbestimmung vorzunehmen, da sich die Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure schon unter dem Exsiccator zersetzt und fortwährend an Gewicht abnimmt.

Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure

$$HO \cdot (C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_2)[C_2O_2]O,\ 2\,HCl.$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Auflösung der freien Diamidosalicylsäure in Salzsäure.

Nach dem Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade krystallisirt sie in etwas gefärbten quadratischen Prismen aus. Die Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure ist in Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol, jedoch vergröfsert sich ihre Löslichkeit in letzterem auf Zusatz einer geringen Menge Salzsäure. Die Lösungen bräunen sich beim Stehen an der Luft sehr bald. Im trockenen Zustande in einer Probirröhre erhitzt, zersetzt sich die Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure unter Ausgabe von Salzsäure und Hinterlassung einer schwammigen Kohle. Mit Platinchlorid scheint sie keine Doppelverbindung zu geben; denn beim Vermischen ihrer Lösung mit Platinchlorid scheiden sich schwarze Flocken aus.

I. 0,3149 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,4000 Kohlensäure und 0,1255 Wasser, entsprechend 34,66 pC. Kohlenstoff und 4,42 pC. Wasserstoff.

II. 0,4155 Grm. mit Kalk geglüht und in chemisch-reiner Salpetersäure gelöst lieferten nach Fällen mit salpetersaurem Silber 0,4942 Chlorsilber, entsprechend 0,1226 Grm. oder 29,42 pC. Chlor.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	34,85	34,66	—
H_{10}	10	4,15	4,42	—
N_2	28	11,62	—	—
O_6	48	19,92	—	—
Cl_2	71	29,46	—	29,42
	241	100,00.		

Salpetersäure-Diamidosalicylsäure.

Wird trockene Diamidosalicylsäure mit so viel verdünnter Salpetersäure übergossen, als zu ihrer Lösung erforderlich ist und hierauf die Flüssigkeit über Schwefelsäure langsam verdunstet, so krystallisirt die Salpetersäure-Diamidosalicylsäure in tief schwarzen Krystallaggregaten, die aus langen Prismen bestehen, aus.

Die Verbindung ist sehr unbeständig. Beim Auflösen in Wasser hinterläfst sie immer einen Rückstand. In einem Probirröhrchen erhitzt entwickelt sie saure Dämpfe.

Schwefelsäure-Diamidosalicylsäure

$$HO \,.\, (C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(H_2N)_2\end{matrix}\right\}O_2)[C_2O_2]O,\ 2\,HO \,.\, S_2O_6 + 2\,aq.$$

Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure in sternförmig gruppirten quadratischen Prismen aus. Sie ist in Wasser schwer

löslich, in Alkohol fast unlöslich. Warmes Wasser nimmt mehr von derselben auf als kaltes, jedoch scheint sich die Verbindung hierbei zu zersetzen, da sie beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder auskrystallisirt.

I. 0,2143 Grm. im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,2312 Kohlensäure und 0,0898 Wasser, entsprechend 29,42 pC. Kohlenstoff und 4,65 pC. Wasserstoff.

I. 0,7066 Grm. im Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöste Substanz, die vorher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, lieferten beim Fällen mit Chlorbaryum 0,5757 schwefelsauren Baryt = 11,18 pC. Schwefel.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	84	29,57	29,42	—
H_{12}	12	4,23	4,65	—
N_2	28	9,85	—	—
O_{16}	128	45,09	—	—
S_2	32	11,26	—	11,18
	284	100,00.		

Die Verbindung krystallisirt also mit zwei Aequivalenten Wasser, die sie aber bei 100° C. verliert.

0,9435 Grm. verloren bei 100° C. 0,0600 Wasser, entsprechend 6,35 pC.

Nach obiger Formel berechnen sich 6,33 pC. Wasser.

XXXIX. Ueber die Einwirkung von cyansaurem Kali auf Monochloressigäther;

von *Demselben.*

Nachdem es Professor Kolbe und gleichzeitig Hugo Müller gelungen ist, durch Behandlung von Monochloressig-

äther mit Cyankalium eine cyanirte Essigsäure darzustellen, habe ich versucht, den Monochloressigäther durch Behandlung mit cyansaurem Kali in ähnlicher Weise zu zersetzen, in der Hoffnung, dadurch eine Essigsäure zu gewinnen, welche 1 At. Wasserstoff durch die einatomige Gruppe : $(C_2O_2)N$ ersetzt enthält, nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{Monochloressigsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2O_2\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{cyans. Kali}} =$$

$$KCl + \underbrace{HO \cdot C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\C_2O_2N\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O}_{\text{vermuthete neue Säure.}}$$

Wenngleich es mir bis zu diesem Augenblick noch nicht gelungen ist, eben diese vermuthete neue Säure bei jenem Zersetzungsprocefs zu gewinnen, so erlaube ich mir, in Berücksichtigung des Umstandes, dafs ich diese Arbeit, welche ich später fortzusetzen beabsichtige, bei meinem Weggange von Marburg jetzt für einige Zeit unterbrechen mufs, die gemachten Beobachtungen schon jetzt mitzutheilen.

Werden 60 Grm. cyansaures Kali und die gleiche Gewichtsmenge Monochloressigäther, welcher zuvor mit dem 9 bis 10fachen Volumen 90procentigen Alkohols verdünnt war, in einem mit dem unteren Ende eines Kühlrohres verbundenen Kolben so lange gekocht, bis der Geruch des Monochloressigäthers verschwunden ist, wozu etwa 20 bis 30stündiges Kochen erforderlich ist, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium.

Derselbe wird, nachdem die Flüssigkeit heifs davon abgegossen ist, zur völligen Extraction noch dreimal mit einem der obigen Menge gleichen Volumen Alkohol ausgekocht.

Die vereinigten alkoholischen Auszüge hinterlassen beim Abdestilliren ein schwach gelblich gefärbtes syrupartiges Li-

quidum, worin sich zugleich eine Menge kleiner weifser Krystalle befindet. Diese krystallinische Substanz läfst sich durch oft wiederholte Behandlung mit im Ganzen etwa $1^1/_2$ Pfund Aether ausziehen. Sie bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers zurück und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein.

Dieser Körper ist geruch- und geschmacklos, in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte wenig, in den heifsen Flüssigkeiten bedeutend leichter löslich, und krystallisirt daher aus den heifs gesättigten Lösungen fast vollständig aus.

Im Röhrchen erhitzt schmilzt derselbe und sublimirt, wobei die kälteren Stellen des Röhrchens sich mit einem lockeren Haufwerk zarter Nädelchen bedecken. — Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt er reichliche Mengen von Ammoniak. — Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge giebt er ein wässeriges Destillat, worin sich leicht Alkohol und etwas Ammoniak nachweisen lassen. Der Rückstand enthält kohlensaures Kali.

Die Analysen der unter dem Exsiccator getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen :

I. 0,2273 Grm. gaben 0,3050 Kohlensäure und 0,1326 Wasser, entsprechend 36,55 pC. Kohlenstoff und 6,57 pC. Wasserstoff.

II. 0,3112 Grm. gaben 0,4150 Kohlensäure und 0,1750 Wasser, entsprechend 36,36 pC. Kohlenstoff und 6,24 pC. Wasserstoff.

III. 0,5150 Grm. lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung behandelt 89,5 CC. Stickstoff bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand = 0,11268 Grm. = 21,8 pC.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_8H_8N_2O_6$.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_8	48	36,36	36,55	36,36	—
H_8	8	6,06	6,57	6,24	—
N_2	28	21,22	—	—	21,8
O_6	48	36,36	—	—	—
	132	100,00.			

Die Verbindung ist also ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach mit dem Allophansäureäther identisch, welchen Liebig und Wöhler*) durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein Gemisch von Alkohol und Aether erhalten haben.

Ihre Bildung aus dem cyansauren Kali in Berührung mit wässerigem Alkohol läfst sich durch folgende Gleichung interpretiren :

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_2O_2\\K\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Cyans. Kali}} + 2HO + C_4H_5O.HO = \underbrace{C_4H_5O.\left.\begin{matrix}(C_2O_2)H_2N\\H\end{matrix}\right\}N[C_2O_2]O}_{\text{Allophansäureäther.}} + 2KO.$$

Das hierbei frei werdende Kali tritt wahrscheinlich mit den vorhandenen anderen Substanzen sofort in Wechselwirkung.

Die wie angegeben durch Aether vollständig extrahirte syrupartige Substanz wurde mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals mit viel Aether behandelt. Nachdem der Aether durch Destillation entfernt worden war, schied sich ein in Prismen krystallisirender Körper ab, welcher mit deutlich sauren Eigenschaften begabt ist. Der Destillationsrückstand erstarrte jedoch nicht vollständig, was auf die Gegenwart einer zweiten nicht krystallisirbaren Säure hindeutet.

Um diese beiden Körper von einander zn trennen, benutzte ich die abweichenden Eigenschaften ihrer Barytsalze. Das der ersteren ist sehr schön und leicht krystallisirbar, während dasjenige der letzteren nicht krystallisirt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Die beiden Säuren wurden daher in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und darauf die abfiltrirte Lösung der Barytsalze im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Nach

*) Diese Annalen LIX, 291.

längerem Stehen schied sich das krystallisirbare Barytsalz fast vollständig aus. — Aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzen sich bei weiterem Verdampfen nur sehr wenige Krystalle derselben Verbindung ab. Die Flüssigkeit erstarrte unter dem Exsiccator zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse.

Das krystallisirte Barytsalz wurde zur weiteren Reinigung in kochendem Wasser gelöst; es schied sich beim Erkalten in kleinen, perlmutterglänzenden Krystallen ab. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich. Trocken im Probirröhrchen erhitzt bleibt es anfangs scheinbar ganz unverändert, nachher schwärzt es sich und entwickelt cyanwasserstoffreiche Dämpfe. Beim Abdampfen mit Kalilauge entwickelt das Salz, wenn eine gewisse Concentration erreicht ist, reichlich Ammoniak. Uebersättigt man hernach die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure, filtrirt vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt ab und dampft im Wasserbade zur Trockne ein, so erhält man einen Rückstand, der an kochenden Alkohol eine saure syrupartige Substanz abgiebt, welche, noch mit viel Schwefelsäure verunreinigt, nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt. Wird dieser Rückstand mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung im Wasserbade eingedampft, so erhält man ein schön krystallisirendes Barytsalz einer neuen Säure, welches ich aber wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Die Analysen des bei 100° C. getrockneten Barytsalzes jener krystallisirbaren stickstoffhaltigen Säure gaben folgende Resultate :

I. 0,2298 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt gaben 0,2349 Kohlensäure und 0,0927 Wasser, entsprechend 27,87 pC. Kohlenstoff und 4,48 pC. Wasserstoff.

II. 0,2445 Grm. gaben 0,2455 Kohlensäure und 0,0923 Wasser, entsprechend 27,38 Kohlenstoff und 4,19 Wasserstoff.

III. 0,4245 Grm. lieferten nach der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung behandelt 38,16 CC. bei 0° C. und 760mm Barometerstand = 0,047956 Grm. = 11,29 pC.

IV. 0,5100 Grm. lieferten in einem Platintiegel heftig geglüht unter Zusatz von etwas Schwefelsäure 0,2336 schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,8 pC. Baryum.

V. 0,3195 Grm. gaben 0,1407 schwefelsauren Baryt, entsprechend 25,9 pC. Baryum.

Diese Zahlen entsprechen hinreichend genau der Formel $C_{12}H_{11}BaN_2O_{10}$.

berechnet			gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	72	27,74	27,87	27,38	—	—	—
H_{11}	11	4,24	4,48	4,19	—	—	—
Ba	68,5	26,39	—	—	—	25,8	25,9
N_2	28,0	10,80	—	—	11,29	—	—
O_{10}	80	30,83	—	—	—	—	—
	459,5	100,00.					

Das Salz enthält 2 Aequivalente Krystallwasser, die es bei 150° C. ausgiebt.

1,7079 Grm. verloren bei dieser Temperatur 0,1202 Wasser, entsprechend 7,04 pC.; berechnet 6,8 pC.

Die freie Säure dieses Salzes krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, welche sich in Wasser und Aether leicht lösen. Sie ist ziemlich unbeständig. Beim Kochen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geht sie in eine nicht krystallisirbare Säure über, welche ein ebenfalls nicht krystallisirendes Barytsalz giebt und, wie es scheint, mit der bereits erwähnten nicht krystallisirbaren Säure identisch ist.

Da die Bedingungen, unter denen ich obige Versuche anstellte, nicht zum gewünschten Resultate geführt haben, so werde ich diese durch Abänderung derselben zu erzielen suchen. Ich hoffe namentlich durch Anwendung von abso-

lutem Alkohol oder absolutem Aether, der Reaction den erwarteten Verlauf zu geben.

Schliefslich erlaube ich mir dem Herrn Professor Kolbe für die freundliche Unterstützung durch Rath und That, welche er mir während meines Aufenthalts in Marburg zu Theil werden liefs, meinen Dank auszusprechen.

XL. Ueber die Veränderungen, welche die Hippursäure in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff erleidet;

von Dr. *Max Herrmann.*

In einer kürzlich publicirten Untersuchung über die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Benzoësäure *) habe ich dargethan, dafs der Wasserstoff diese Säure in zweierlei Weise angreift. Theils nämlich addiren sich die Wasserstoffatome dem Wasserstoff der Benzoësäure unmittelbar hinzu, theils tritt der Wasserstoff für die Hälfte der Sauerstoffatome der Benzoësäure substituirend ein, und erzeugt daraus den Alkohol der Benzoësäure :

$$C_{14}H_6O_4 + 4H = C_{14}H_{10}O_4;$$
$$C_{14}H_6O_4 + 4H = C_{14}H_8O_2 + 2HO.$$

Dieses interessante Verhalten der Benzoësäure veranlafste mich, die Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auch auf einige ihrer Abkömmlinge **), zunächst der Hippursäure, zu erforschen. Zwar hat schon Erlenmeyer vor einigen

*) Diese Annalen CXXXII, 75 ff.

**) Versuche, aus der Amidobenzoësäure den zugehörenden amidirten Alkohol zu gewinnen, blieben erfolglos.

Jahren in seiner Zeitschrift für Chemie die vorläufige Mittheilung gemacht, dafs die Hippursäure durch nascirenden Wasserstoff sich in Glycocoll und Bittermandelöl spaltet. Aber nach den Ergebnissen meiner Arbeit über die Benzoësäure kann diese Spaltung nur als ein Uebergangsstadium bei unzureichender Wasserstoffentwickelung angesehen werden. Das Auftreten von Bittermandelöl deutet schon den weiteren Verlauf der Umwandlung an. Bei der muthmafslichen Analogie der Processe, und da seit Publication der Notiz von Erlenmeyer schon lange Zeit verflossen ist, habe ich kein Bedenken getragen, das Verhalten der Hippursäure im Anschlufs an meine Versuche über die Benzoësäure weiter zu prüfen.

Die Frage, auf welche diese Versuche Antwort geben sollten, ist hauptsächlich die : Wird die Hippursäure durch nascirenden Wasserstoff unbedingt in Glycocoll und Benzoësäure gespalten, und treten somit, da ersteres durch dieses Agens nicht weiter angegriffen wird, nur die Umwandlungsproducte der Benzoësäure auf, oder bleibt ein Theil der Säure ungespalten und werwandelt sich in eine wasserstoffreichere Verbindung?

Ich habe den betreffenden Versuch in einem Kolben vorgenommen, und die Mischung von wässeriger Hippursäure mit Natriumamalgam durch Zufügung von Salzsäure stets sauer erhalten. Dieselbe darf jedoch, zu möglichster Vermeidung der Spaltung der Hippursäure, nicht stark erhitzt werden. Das Verfahren ist im Uebrigen ganz dasselbe, welches ich bei Behandlung der Benzoësäure mit Natriumamalgam befolgt und am a. O. beschrieben habe.

Die hierbei auftretenden Umwandlungsproducte der Hippursäure sind folgende :

I. Der Alkohol der Benzoësäure : $C_{14}H_7O . HO$. Durch Ausziehen der alkalisch gemachten Lösung mit Aether und Verdunstung des letzteren erhält man ein öliges schweres

Liquidum, woraus jener Alkohol durch Destillation gewonnen wird. Da das Aldehyd die Vorstufe desselben ist, so mufs bei ungenügender Wasserstoffentwickelung natürlich Bittermandelöl auftreten.

Die Ausbeute an diesem Alkohol bei Anwendung von verhältnifsmäfsig weit geringeren Mengen Natriumamalgam, als zur Gewinnung der gleichen Quantität desselben aus Benzoësäure erforderlich ist, ist sehr beträchtlich, so dafs bei der Leichtigkeit, womit sich die Hippursäure aus Kuhharn zur Zeit der Fütterung mit frischem Wiesengras gewinnen und womit der Benzoësäurealkohol vollständig zu Bittermandelöl sich oxydiren läfst, jenes Verhalten der Hippursäure zur Darstellung von reinem blausäurefreiem Bittermandelöl für den Handel vielleicht mit Vortheil zu benutzen ist.

II. Die weifse krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung : $C_{28}H_{14}O_4$. Sie ist in der harzigen Masse enthalten, welche nach dem Abdestilliren des Benzoëalkohols zurückbleibt, und ist identisch mit dem auf gleiche Weise aus der Benzoësäure erhaltenen Körper.

III. Eine schleimige Säure, welche, nachdem obige mit Aether erschöpfte alkalische Lösung mit Salzsäure wieder sauer gemacht ist, durch Aether ausgezogen wird. Sie hinterbleibt nach Verdunstung des Aethers als schleimige, gelbliche Masse von schwach saurer Reaction. Sie ist auch in Alkohol und Wasser löslich. Es ist mir nicht gelungen, Salze derselben darzustellen. Leider wurde mir durch einen unglücklichen Zufall die Möglichkeit genommen, mit der relativ nicht unbeträchtlichen Menge dieses Materials schon jetzt weitere Versuche über die Natur der Säure anzustellen. Ich halte sie für Hippursäure plus 4 At. Wasserstoff, oder was dasselbe ist, für die aus der Benzoësäure erhaltene Benzoleïnsäure : $C_{14}H_9O_3 . HO$, welche ein At. Wasserstoff durch das Radical der Amidoessigsäure substituirt enthält.

IV. *Glycocoll.* — Die Flüssigkeit, aus welcher die obigen Verbindungen mit Aether ausgezogen sind, enthält nur noch Kochsalz und Glycocoll. Die Reindarstellung des letzteren bietet keine grofsen Schwierigkeiten. Nachdem der gröfste Theil des Kochsalzes durch Krystallisation entfernt war, verwandelte ich den Rest desselben in essigsaures Salz, und trennte dieses mit absolutem Alkohol von dem darin fast unlöslichen Glycocoll. Mit letzterem stellte ich dann die Kupferverbindung dar, welche nach Zerlegung mittelst Schwefelwasserstoff reines Glycocoll lieferte.

Die obige Frage läfst sich hiernach dahin beantworten, dafs die Hippursäure unter dem Einflufs des nascirenden Wasserstoffs in saurer Lösung sich zum gröfsten Theile in Glycocoll und Benzoësäure spaltet, welche dann die bekannten weiteren Verwandlungen erleidet, während der kleinere Theil wahrscheinlich in der Weise verändert wird, dafs er unmittelbar 4 At. Wasserstoff assimilirt. Ich beabsichtige, die hierdurch entstehende stickstoffhaltige Säure demnächst genauer zu untersuchen.

XLI. Ueber die Salze der Malonsäure;

von *Berthold Finkelstein* aus Brody.

Ueber die Verbindungen der von Dessaignes *) beschriebenen Malonsäure mit Metalloxyden liegen bis jetzt nur sehr ungenügende Angaben vor; so viel mir bekannt, sind nur wenige derselben vom Entdecker dargestellt und kurz beschrieben worden. Da die Malonsäure als Anfangsglied

---

*) Diese Annalen CVII, 251.

der Bernsteinsäurereihe nicht ohne Interesse ist, so unternahm ich eine Untersuchung ihrer Salze, und zwar um so eher, als wir durch die von Prof. Kolbe *) entdeckte directe Umwandlung der cyanirten Derivate einbasischer organischer Säuren in zweibasische Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt in den Besitz einer einfachen Gewinnungsmethode der letzteren und somit auch der Malonsäure gelangt sind, welche auf dem von Dessaignes angegebenen Wege, durch Oxydation der Aepfelsäure, nur sehr schwierig zu erhalten ist.

Zur Darstellung der Malonsäure diente die Cyanessigsäure, welche auf folgende Weise erhalten wurde.

Ein Theil (50 Grm.) Monochloressigsäureäther wurde mit einer Lösung von zwei Theilen Cyankalium in vier Theilen Wasser in einer Retorte, die mit dem unteren Ende eines Kühlrohrs verbunden war, so lange im mäfsigen Sieden erhalten, als noch Oeltröpfchen in der Flüssigkeit zu erkennen waren. Der dunkel braunrothe Retorteninhalt wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure genau neutralisirt und möglichst schnell, am besten in zwei getrennten Portionen, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde hierauf mit concentrirter Salzsäure stark angesäuert und wiederholt mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterliefsen die Auszüge eine stark braun gefärbte Flüssigkeit, die zur Vertreibung der Salzsäure und zur weiteren Concentration noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Unter den Exsiccator gebracht erstarrte sie dann zu einer an der Luft zerfliefslichen Krystallmasse von Cyanessigsäure.

Die so gewonnene rohe Cyanessigsäure wurde ohne vorhergehende Reinigung durch Erhitzen mit überschüssiger

*) Erlenmeyer's Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. VII, 117; diese Annalen CXXXI, 348.

concentrirter Kalilauge in Malonsäure übergeführt. Ein Stück festes Kalihydrat wurde zu dem Ende in einer Porcellanschale mit wenig Wasser übergossen und dann ungefähr zur Hälfte mit Cyanessigsäure gesättigt. Beim Erhitzen der Lösung trat schon nach sehr kurzer Zeit eine heftige Ammoniakentwickelung ein und die Zersetzung war bald vollendet. Die Flüssigkeit wurde mit vielem Wasser verdünnt, einige Zeit zur Verjagung des Ammoniaks gekocht, hierauf mit Essigsäure schwach übersättigt und in der Hitze mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der gelblich gefärbte flockige Niederschlag von malonsaurem Bleioxyd, der sehr bald dicht und krystallinisch wurde und sich nach längerem Stehen der Flüssigkeit noch vermehrte, wurde durch Decantation gewaschen, auf einem Filter gesammelt und zwischen Fliefspapier abgeprefst.

Die Zersetzung des malonsauren Bleioxyds geschah mittelst einer annähernd berechneten Menge kochender verdünnter Schwefelsäure, in welche dasselbe in kleinen Portionen mit Wasser angerührt langsam eingetragen wurde. Die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff vom aufgelösten Blei befreite Flüssigkeit wurde über freiem Feuer und zuletzt auf dem Wasserbade zur Krystallisation abgedampft.

Man erhält so einen weifsen Krystallbrei, der aufser freier Malonsäure noch eine geringe Menge einer syrupartigen Substanz enthält, von welcher die Säure durch Umkrystallisiren aus viel Aether zu befreien ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Malonsäure — wie die nachfolgende Analyse derselben zeigt — fast vollkommen rein. Sie bildet nur sehr wenig gefärbte Blättchen, häufig auch, wenn der Aether langsam verdunstet, grofse Krystalle, die eine blätterige Structur zeigen. Eine geringe Spur einer den

Krystallen anhaftenden flüchtigen Substanz verlieh ihnen einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

0,274 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,347 Kohlensäure und 0,098 Wasser, entsprechend 34,53 pC. Kohlenstoff und 3,97 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	34,53	34,61
H	3,97	3,84
O	—	61,55.

Die Malonsäure bildet mit den Metalloxyden saure und neutrale Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze zumeist in Wasser schwer löslich sind. Die Gegenwart freier Malonsäure befördert ihre Löslichkeit, ebenso werden sie von Essigsäure und verdünnter Salpetersäure aufgenommen. Sie wurden entweder direct durch Sättigen der Säure mit den freien oder kohlensauren Metalloxyden, oder indirect durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung mit neutralen Salzlösungen der betreffenden Basen erhalten.

Saures malonsaures Kali : $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}C_6H_2O_6 + HO$. — Von zwei gleichen Mengen Malonsäure wurde die eine mit kohlensaurem Kali gesättigt und hierauf mit der zweiten vereinigt. Aus der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung krystallisirt das Salz sehr leicht in grofsen farblosen Säulen aus. Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert. Auf 120° C. erhitzt verlieren sie ihr Krystallwasser. Sie knirschen zwischen den Zähnen und besitzen einen sauren Geschmack. In Wasser sind sie sehr leicht löslich.

1) 0,156 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,092 schwefelsaures Kali, entsprechend 31,41 pC. Kali.

2) 0,220 Grm. gaben 0,129 schwefelsaures Kali, entsprechend 31,63 pC. Kali.

3) 0,1125 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,097 Kohlensäure und 0,022 Wasser, entsprechend 23,46 pC. Kohlenstoff und 2,04 pC. Wasserstoff.

	gefunden			berechnet
	1)	2)	3)	
KO	31,41	31,63	—	31,12
C	—	—	23,46	23,84
H	—	—	2,04	2,64.

Neutrales malonsaures Kali. — Eine mit kohlensaurem Kali neutralisirte Malonsäurelösung erstarrt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, unter dem Exsiccator zu einer zähen, theilweise krystallinischen Masse, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliefst.

Saures malonsaures Natron : $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\} C_6H_2O_6 + HO$. — Es wurde wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Aus der concentrirten wässerigen Lösung schiefst es sehr leicht in grofsen, wohl ausgebildeten wasserklaren Krystallen an, die sich an der Luft nicht verändern und bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

0,792 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 100° C. 0,052 Wasser, entsprechend 6,56 pC.

0,7385 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,416 schwefelsaures Natron, entsprechend 24,59 pC. Natron.

	gefunden	berechnet
NaO	24,59	24,60
HO	6,56	6,66.

Saures malonsaures Ammoniak. — Beim Verdampfen einer mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung giebt dieselbe fortwährend Ammoniak aus, bis die Säure nur noch zur Hälfte damit gesättigt ist. Die zur Syrupconsistenz eingedampfte Flüssigkeit gesteht unter dem Exsiccator zu einer krystallinischen, an der Luft leicht zerfliefslichen Masse.

Zur Darstellung eines neutralen Ammoniaksalzes wurde eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Malonsäurelösung über Aetzkalk der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Flüssigkeit verlor aber auch hierbei beständig Ammoniak und nahm schliefslich eine saure Reaction an.

Malonsaurer Baryt : 2 BaO . $C_6H_2O_6$. — Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Malonsäure mit Chlorbaryum, so entsteht ein voluminöser, flockiger, weifser Niederschlag von oben angegebener Zusammensetzung.

0,1505 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,1485 schwefelsauren Baryt, entsprechend 64,78 pC. Baryt. Die Formel verlangt 64,02 pC. Baryt. Die Differenz rührt von etwas mit niedergerissenem Chlorbaryum her, von welchem sich die Substanz durch Auswaschen mit heifsem Wasser nicht befreien liefs.

In viel heifsem Wasser löst sich das Barytsalz und krystallisirt nach längerem Stehen der Flüssigkeit in kugelförmigen Aggregaten von zarten seideglänzenden weifsen Nädelchen wieder aus, welche zwei Aequivalente Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verlieren jedoch bei 150° C. noch Nichts an Gewicht.

0,108 Grm. dieser bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,0975 schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,25 pC. Baryt.

0,213 Grm. gaben 0,1925 schwefelsauren Baryt, entsprechend 59,34 pC. Baryt. Die Formel : 2 BaO . $C_6H_2O_6$ + 2 HO verlangt 59,53 pC. Baryt.

Malonsaurer Kalk : 2 {2 CaO . $C_6H_2O_6$} + 7 HO. — Eine neutrale Lösung von Chlorcalcium erzeugt in einer mit Ammoniak gesättigten Malonsäurelösung einen gelatinösen, sehr kalkreichen Niederschlag. Derselbe wurde mit viel kochendem Wasser behandelt. Aus dem über freiem Feuer eingedampften Filtrat schied sich das Kalksalz in kleinen seideglänzenden, gröfstentheils büschelförmig gruppirten Nädelchen aus. Der malonsaure Kalk ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heifsem sehr schwer löslich. Essigsäure wie auch freie Malonsäure lösen ihn. Bei 100° C. verliert er drei Aequivalente Krystallwasser.

0,4655 Grm. verloren bei 100° C. 0,0380 Wasser, entsprechend 8,16 pC.

0,4225 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,265 kohlensauren Kalk, entsprechend 35,12 pC. Kalk.

	gefunden	berechnet
HO	8,16	7,78
CaO	35,12	35,00.

Malonsaure Magnesia. — Durch Eintragen von kohlensaurer Magnesia in eine heifse Malonsäurelösung, bis diese fast neutralisirt ist, erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher — wahrscheinlich je nach der Temperatur und Concentration derselben — die malonsaure Magnesia mit verschiedenem Wassergehalt auskrystallisirt. Es konnten drei Portionen für die Analyse gesammelt werden.

1) $2\,MgO\,.\,C_6H_2O_6 + 4\,HO$. Diese Verbindung bildet ein weifses, krystallinisches, sandig anzufühlendes Pulver. Sie ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, wohl aber in malonsäurehaltigem. Die Flüssigkeit, aus der sie sich ausschied, besafs eine ziemliche Concentration. Das Salz giebt bei 110° C. ein Aequivalent Wasser ab.

0,246 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110° C. 0,013 Wasser, entsprechend 5,28 pC.

0,221 Grm. des bei 110° C. entwässerten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,189 Kohlensäure und 0,070 Wasser, entsprechend 23,32 pC. Kohlenstoff und 3,48 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
HO	5,28	5,55
C	23,32	23,52
H	3,48	3,27.

2) $2\,MgO\,.\,C_6H_2O_6 + HO$. Die Lösung, aus welcher diese Krystallisation erhalten wurde, war verdünnter als die vorhergehende. Das Salz stellt ein feines, farbloses krystallinisches Pulver dar, welches in Wasser schwer löslich ist und bei 110° C. sein Krystallwasser verliert.

0,260 Grm. der unter dem Exsiccator getrockneten Verbindung erlitten bei 100° C. einen Gewichtsverlust von 0,004 Grm. und dann bei 110° C. einen weiteren von 0,016 Grm., der einem Wassergehalt von 6,25 pC. für das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht.

0,240 Grm. der entwässerten Verbindung hinterliefsen beim Glühen 0,077 Grm. Magnesia, entsprechend 32,08 pC.

	gefunden	berechnet
HO	6,25	6,66
MgO	32,08	31,74.

3) $2\,MgO\,.\,C_6H_2O_6 + 2\,HO$. Dieses Salz schied sich aus einer sehr concentrirten Lösung der malonsauren Magnesia als farbloses, grob krystallinisches Pulver aus.

0,216 Grm. desselben hinterliefsen nach dem Glühen 0,060 Magnesia, entsprechend 27,77 pC. Die angegebene Formel verlangt genau denselben Gehalt an Magnesia.

Malonsaures Manganoxydul : $2\,MnO\,.\,C_6H_2O_6 + 4\,HO$. — Es wurde durch Eintragen von kohlensaurem Manganoxydul in eine heifse wässerige Malonsäurelösung erhalten. Es schied sich in kleinen vierseitigen blafsrothen Prismen ab. In Wasser ist es schwer löslich; die vier Aequivalente Krystallwasser verliert es bei 150° C.

0,159 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,108 Kohlensäure und 0,0455 Wasser, entsprechend 18,50 pC. Kohlenstoff und 3,14 pC. Wasserstoff.

0,3295 Grm. verloren bei 150° C. 0,061 Wasser, entsprechend 18,51 pC.

0,182 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,088 Manganoxydoxydul, entsprechend 44,94 pC. Manganoxydul vom entwässerten oder 36,56 vom wasserhaltigen Salz.

	gefunden	berechnet
HO	18,51	18,65
MnO	36,56	36,79
C	18,50	18,65
H	3,14	3,11.

Malonsaures Kobaltoxydul : $2\,CoO\,.\,C_6H_2O_6 + 4\,HO$. — Die Darstellung dieses Salzes geschah in ähnlicher Weise wie die des vorhergehenden, durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in heifser Malonsäurelösung. Es bildet ein in Wasser schwer lösliches, braunrothes krystallinisches Pulver, welches bei 150° C. alles Wasser verliert und schön

violett wird. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2332 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,160 Kohlensäure und 0,067 Wasser, entsprechend 18,69 pC. Kohlenstoff und 3,18 pC. Wasserstoff.

0,272 Grm. verloren bei 150° C. 0,051 Wasser, entsprechend 18,75 pC.

0,177 Grm. der entwässerten Substanz gaben 0,065 metallisches Kobalt, entsprechend 36,72 pC. des wasserfreien oder 30,02 des wasserhaltigen Salzes :

	gefunden	berechnet
Co	30,02	29,9
C	18,69	18,27
H	3,18	3,04
HO	18,75	18,27.

Malonsaures Nickeloxydul : 2 NiO . $C_6H_2O_6 + 4$ HO. — Trägt man in heifse wässerige Malonsäure frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat ein, so scheidet sich das malonsaure Nickeloxydul alsbald als blaugrünes, sandig anzufühlendes krystallinisches Pulver aus, welches sich beim Stehen der Flüssigkeit noch vermehrt und unter dem Mikroscop als aus kleinen Würfeln bestehend erscheint. Das Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 170° C., wobei es eine grünlich-gelbe Farbe annimmt. Es ist in Wasser schwer löslich.

0,266 Grm. verloren bei 170° C. 0,049 Wasser, entsprechend 18,42 pC.

0,2205 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,1015 Nickeloxydul, entsprechend 46,03 pC.

0,476 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,318 Kohlensäure und 0,1375 Wasser, entsprechend 18,21 pC. Kohlenstoff und 3,19 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
HO	18,42	18,27
NiO	46,03	46,58
C	18,21	18,27
H	3,19	3,04.

Malonsaures Zinkoxyd : $2\,ZnO\,.\,C_6H_2O_6 + 5\,HO$. — Zur Darstellung dieses Salzes wurde kohlensaures Zinkoxyd so lange in eine heifse Malonsäurelösung eingetragen, bis sich die Verbindung auszuscheiden begann. Dieselbe bildet kleine farblose Krystalle, die ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren.

0,5202 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,326 Kohlensäure und 0,1557 Wasser, entsprechend 17,08 pC. Kohlenstoff und 3,32 pC. Wasserstoff :

	gefunden	berechnet
C	17,08	16,98
H	3,32	3,30.

Malonsaures Cadmiumoxyd : $2\,CdO\,.\,C_6H_2O_6$. — Cadmiumoxydhydrat löst sich in wässeriger Malonsäure zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher sich auch nach längerem Stehen und bei bedeutender Concentration Nichts krystallinisch abscheidet. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade gesteht die Flüssigkeit zu einer zähen Masse, welche im Luftbad auf 100° C. erhitzt sich aufbläht und zerreiblich wird. An der Luft zieht das so erhaltene gelbliche Pulver Wasser an und zerfliefst. Es läfst sich nur sehr schwer vollkommen trocknen.

0,323 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,197 Kohlensäure und 0,040 Wasser, entsprechend 16,63 pC. Kohlenstoff und 1,36 pC. Wasserstoff :

	gefunden	berechnet
C	16,63	16,86
H	1,36	0,93.

Neutrales malonsaures Kupferoxyd : $2\,\{2\,CuO\,.\,C_6H_2O_6\} + 15\,HO$. — Kochende wässerige Malonsäure löst frisch gefälltes Kupferoxyd mit blauer Farbe. Aus der im Wasserbade eingedampften Flüssigkeit krystallisirt das Salz in kleinen, prachtvoll glänzenden Krystallen von der Farbe des Kupfervitriols aus. Bei 100° C. verliert es 11 Aequivalente Krystallwasser.

0,543 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. 0,116 Wasser, entsprechend 21,36 pC.

0,426 Grm. der bei 100° C. getrockneten Verbindung gaben 0,183 Kupferoxyd oder 42,95 pC.

	gefunden	berechnet
HO	21,36	21,25
CuO	42,95	43,29.

Basisch-malonsaures Kupferoxyd : 4 CuO . $C_6H_2O_6$. — Eine mit Ammoniak neutralisirte Malonsäurelösung giebt beim Vermischen mit essigsaurem Kupferoxyd einen blaugrünen pulverigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist, in Essigsäure aber sich leicht löst. Auf 100° C. erhitzt verliert die lufttrockene Verbindung Nichts an Gewicht.

0,181 Grm. des Salzes gaben 0,115 Kupferoxyd, entsprechend 63,53 pC. Die Formel verlangt 64,8 pC. Kupferoxyd. Wahrscheinlich liegt die Ursache dieser Differenz in einer geringen Verunreinigung durch essigsaures und malonsaures Ammoniak.

Malonsaures Bleioxyd : 2 PbO . $C_6H_2O_6$. — Diese Verbindung wird erhalten, wenn eine verdünnte Lösung freier Malonsäure oder eines malonsauren Salzes mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Es entsteht ein weifser Niederschlag, dessen voluminöse Flocken nach einiger Zeit, besonders rasch in der Wärme, dicht und krystallinisch werden. Er erscheint dann unter dem Mikroscop als aus rhombischen Kryställchen bestehend. Das malonsaure Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure und, frisch gefällt, auch in Essigsäure leicht löslich. Aus der essigsauren Lösung kann man es in mit freiem Auge deutlich erkennbaren Krystallen erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

1) 0,488 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben im Porcellantiegel geglüht 0,114 Blei und 0,228 Bleioxyd, entsprechend 71,7 pC. Bleioxyd.

2) 0,335 Grm. gaben 0,019 Blei und 0,221 Bleioxyd, entsprechend 72,05 pC. Bleioxyd.

3) 0,220 Grm. gaben 0,032 Blei und 0,124 Bleioxyd, entsprechend 71,81 pC. Bleioxyd.

	gefunden			berechnet
	1)	2)	3)	
PbO	71,7	72,05	71,81	72,13.

Malonsaures Silberoxyd : $2\,AgO\,.\,C_6H_2O_6$. — Beim Vermischen einer mit NH_3 neutralisirten Malonsäurelösung mit AgO, NO_5 fällt ein weifser krystallinischer Niederschlag zu Boden, der unter dem Mikroscop keine deutlichen Formen erkennen läfst. Es ist in Wasser unlöslich, löslich in Ammoniak und Salpetersäure. In der Flüssigkeit scheint es die Siedehitze ertragen zu können, ohne sich zu verändern, aber trocken auf 100° C. erhitzt bräunt es sich. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die Verbindung und hinterläfst schwammiges metallisches Silber.

0,328 Grm. des Salzes gaben 0,294 Chlorsilber, entsprechend 67,4 pC. Silber.

1,3265 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,554 Kohlensäure und 0,076 Wasser, entsprechend 11,4 pC. Kohlenstoff und 0,6 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
Ag	67,4	67,9
C	11,4	11,3
H	0,6	0,6.

Malonsaures Aethyloxyd : $2\,(C_4H_5)O\,.\,C_6H_2O_6$. — Um diesen Aether zu gewinnen wurde die Säure in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung bis zum Aufkochen des Alkohols erhitzt. Beim Vermischen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser schied sich der Aether nur schwierig ab. Es wurde daher das Gemenge von Wasser, Alkohol und Malonsäureäther durch Eintragen von festem kohlensaurem Natron neutralisirt und hierauf mit Aether geschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers im Destillationsgefäfs zurückbleibende malonsaure Aethyloxyd erhitzte ich noch einige Zeit in einer Schale auf dem Wasserbade und unterwarf es dann, nachdem es über Chlorcalcium entwässert worden war, der fractionirten

Destillation. Bei 195° C. ging fast die Gesammtmenge der Flüssigkeit über.

Der Malonsäureäther bildet ein farbloses, dünnflüssiges, in Wasser untersinkendes Liquidum von schwachem, angenehmem aromatischem Geruch und bitterem Geschmack.

0,3625 Grm. desselben gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,698 Kohlensäure und 0,2515 Wasser, entsprechend 52,49 pC. Kohlenstoff und 7,7 pC. Wasserstoff.

	gefunden	berechnet
C	52,49	52,50
H	7,7	7,50
O	—	40,00.

Da die Malonsäure als Anfangsglied der s. g. Bernsteinsäurereihe der Bernsteinsäure homolog und ähnlich constituirt ist, so liegt die Vermuthung nahe, dafs beide Säuren isomorph krystallisiren. Herr Professor Knop in Giefsen hat die Güte gehabt, die ihm von Prof. Kolbe mit der Bitte um krystallographische Messung übergebenen Malonsäurekrystalle (aus Wasser krystallisirt) zu bestimmen, und darüber Folgendes mitgetheilt :

„Die Malonsäurekrystalle, deren ganz genaue Messung wegen ungenügender Spiegelung der Flächen nicht möglich war, lassen sich als triklinometrische Combinationen von ∞P′, .∞′,P . OP . m,$\bar{P}$′∞ . ,P und noch zwei nicht bestimmbaren, die schärferen Prismenkanten zuschärfenden Flächen auffassen. Die Prismenwinkel betragen nahezu 113° und 67°, die basische Endfläche OP ist gegen die eine vordere Prismenfläche ∞P′, unter 110°, gegen die andere ∞′,P unter etwa 86½° geneigt (wenn man die Makrodiagonale von vorn nach hinten richtet). Deutliche Spaltbarkeit findet nach ,P statt; diese Fläche hat eine Neigung zu OP = 115°30′. Mehr Elemente liefsen sich an den Krystallen nicht wohl bestimmen. Da nun die Bernsteinsäure rhombische Combina-

tionen von $0P.P.\bar{P}\infty.\check{P}\infty.\infty\check{P}\infty$ (nach Rammelsberg's krystallogr. Chemie, S. 340) bildet, so sind diese Formen nicht auf jene zu beziehen. Isomorphie findet zwischen beiden *nicht* statt.“

Ueber das Cocaïn;

von *W. Lossen.*

Bekanntlich verdanken wir A. Niemann die erste gründlichere Untersuchung der Cocablätter, deren Resultate in einer Inauguraldissertation (Göttingen 1860) und in diesen Annalen (CXIV, 213) veröffentlicht sind. Als Niemann's Tod seine Untersuchung unterbrach, hatte Herr Prof. Wöhler die Güte, die weitere Bearbeitung dieses Thema's mir zu übertragen; ein Theil der dabei gewonnenen Resultate ist in diesen Annalen (CXXI, 372) und in einer Inauguraldissertation (Göttingen 1862) mitgetheilt worden. Die Arbeit mufste aus Mangel an Material öfters unterbrochen werden, und die Möglichkeit, dieselbe mehrmals von Neuem aufzunehmen, verdanke ich nur dem stets lebendigen Interesse, welches Herr Dr. Ritter v. Scherzer in Wien derselben gewidmet hat. Im Nachfolgenden gebe ich eine möglichst vollständige Uebersicht des über das Cocaïn Bekannten, wodurch frühere Angaben vervollständigt und mehrfach berichtigt werden.

Verarbeitung der Cocablätter.

Im Wesentlichen bin ich bei der in diesen Annalen (CXXI, 372) bereits mitgetheilten Darstellungsweise des Cocaïns stehen geblieben; das Vorhandensein des Hygrins in

den Cocablättern bedingte eine kleine Abänderung. Der Auszug der durch ein Sieb geschlagenen Blätter kann mit kaltem, oder mit bis zu 60 bis 80° erwärmtem Wasser bereitet werden; die Anwendung von angesäuertem Wasser erweist sich als unvortheilhaft, auch habe ich gefunden, dafs die mit Wasser erschöpften Blätter weder an verdünnte Essigsäure, noch an verdünnte Schwefelsäure weitere Mengen von Cocaïn abgeben. Der Auszug wird mit Bleizuckerlösung gefällt, der Ueberschufs des Bleisalzes am Besten erst, nachdem das Filtrat im Wasserbade concentrirt worden ist, durch eine gesättigte Glaubersalzlösung entfernt. Das niederfallende schwefelsaure Bleioxyd reifst dabei viel Farbstoff mit nieder, und ist, nachdem es krystallinisch geworden, leicht abzufiltriren. Die Flüssigkeit wird darauf mit kohlensaurem Natron nur ganz schwach alkalisch gemacht, so dafs die stets vorhandenen Kalksalze nicht oder nur zum kleinsten Theil gefällt werden, und dann in einem geeigneten Gefäfse mehrmals mit Aether durchgeschüttelt. Der Aether trennt sich zwar leicht von der wässerigen Schicht, enthält aber eine grofse Menge zarter Häutchen, welche man entfernt, indem man den Aether durch den, in den Zuckerfabriken gebräuchlichen sogenannten Prefspar-chent durchschlägt. Dabei nimmt der Aether nicht das Hygrin auf, sondern nur das Cocaïn, welches nach dem Abdestilliren desselben in unreinem Zustande zurückbleibt.

Zur Gewinnung des Hygrins habe ich aus der vom Cocaïn befreiten Flüssigkeit zuerst die Kalksalze mit kohlensaurem Natron gefällt, sodann das Filtrat mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, als dasselbe aufzunehmen vermag, und aufs Neue wiederholt mit Aether geschüttelt. Nachdem der gröfste Theil des Aethers abdestillirt ist, hinterbleibt eine braune, hoch siedende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und brennendem Geschmack. Dieses rohe Hygrin ist ein Gemisch mehrerer Körper; da die Ausbeute sehr gering ist, so ist es

mir bis jetzt noch nicht gelungen, einen zur Analyse geeigneten Körper daraus zu isoliren. Ich verweise deshalb einstweilen auf das in meiner Dissertation über das Hygrin Gesagte, werde aber nicht versäumen, weitere Mittheilungen zu machen, sobald die Resultate der Untersuchung etwas mehr abgerundet sein werden.

Zur Reinigung des rohen Cocaïns zerreibt und mischt man dasselbe zuerst mit Wasser, löst es sodann in wenig Salzsäure auf, und läfst diese Lösung durch Pergamentpapier diffundiren; das salzsaure Cocaïn diffundirt rasch, während der Farbstoff gröfstentheils zurückbleibt. Aus dem Diffusat fällt man das Cocaïn aufs Neue mit kohlensaurem Natron und läfst es vor dem Abwaschen krystallinisch werden. Arbeitet man mit 8 bis 10 Grm. oder mehr, so läfst sich der gröfste Theil leicht rein erhalten durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, welcher das Alkaloïd in der Wärme viel leichter löst als in der Kälte. Die letzten Reste löst man in etwas Alkohol und setzt einige Tropfen Essigsäure zu; diese Lösung hinterläfst beim Verdunsten kein essigsaures Salz, sondern die unverbundene Base, welche aus dem gefärbten Rückstand durch wasserfreien Aether in ganz, oder fast ganz farblosem Zustand ausgezogen wird; im letzteren Fall kann man das Verfahren nochmals wiederholen.

Die Ausbeute an Cocaïn betrug bei den besten Blättern, welche ich der Güte des Herrn Dr. v. Scherzer verdankte, etwa 1 Grm. pro Pfund Blätter. Bei einer anderen Sendung erhielt ich aus 40 Pfund Blättern nur 7 bis 8 Grm., obwohl gerade diese Blätter in ganz besonders sorgfältiger Verpackung nach Europa gekommen waren. Endlich enthielten Blätter, die ich auf dem Wege des Handels bezogen habe, fast gar kein Cocaïn, so dafs aus 6 Pfund kaum $^1/_2$ Grm. gewonnen wurde.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Cocaïns.

Niemann hat dem Cocaïn die Formel $C^{16}H^{20}NO^{4}$ gegeben; eine Reihe von Analysen der freien Base und mehrerer Salze führen mich zu der Formel $C^{17}H^{21}NO^{4}$. Ist das Cocaïn aus Alkohol oder Aether krystallisirt, so haftet ihm meist der Geruch und kleine Mengen dieser Lösungsmittel sehr an; zu den nachfolgenden Analysen wurde daher gut krystallisirtes Cocaïn verwendet, welches zuerst eine kurze Zeit im Schmelzen erhalten, nach dem Erstarren zerrieben, und dann noch einige Zeit über Schwefelsäure getrocknet worden war. Analyse Nr. 4 bezieht sich auf Cocaïn von einer ganz anderen Darstellung, als die übrigen.

1. 0,1965 Grm. gaben 0,4845 CO^{2} und 0,1216 $H^{2}O$.
2. 0,1643 Grm. gaben 0,4052 CO^{2} und 0,1043 $H^{2}O$.
3. 0,1818 Grm. gaben 0,4523 CO^{2} und 0,1156 $H^{2}O$.
4. 0,211 Grm. gaben 0,5207 CO^{2} und 0,1358 $H^{2}O$.
5. 0,2965 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben 0,0827 Pt.

berechnet für $C^{17}H^{21}NO^{4}$			gefunden			
			1 und 5.	2.	3.	4.
17 C	204	67,33	67,24	67,26	67,85	67,30
21 H	21	6,93	6,88	7,05	7,07	7,15
1 N	14	4,62	3,96	—	—	—
4 O	64	21,12	—	—	—	—
	303	100,00.				

Niemann's Formel $C^{16}H^{20}NO^{4}$ verlangt 66,21 pC. C und 6,89 pC. H, Niemann giebt als gefunden 66,8 pC. C und 7,1 bis 7,5 pC. H an; diese Zahlen stimmen noch besser mit der Formel $C^{17}H^{21}NO^{4}$ überein, als mit $C^{16}H^{20}NO^{4}$. Aufserdem wird erstere Formel durch die weiter unten mitgetheilten Analysen der Salze des Cocaïns bestätigt.

Reines Cocaïn krystallisirt sehr leicht, am Besten aus alkoholischer Lösung. Her Dr. v. Fritsch hatte die Güte, die Krystalle des Cocaïns im mineralogischen Cabinet in Göttingen

zu messen; später wurden durch die gütige Vermittelung des Herrn Dr. v. Scherzer an besserem Material neue Messungen vorgenommen von Herrn Dr. G. Tschermak. Da die Mittheilung des letzteren auf v. Fritsch's Bestimmungen Rücksicht nimmt, so wird es genügen, dieselbe hier folgen zu lassen.

„Das Cocaïn krystallisirt (vgl. Fig. 1 bis 3 auf Tafel II) in vier- bis sechsseitigen Prismen, welche fast immer nach einer Fläche (c) in die Breite gezogen erscheinen. Die Endigung wird durch zwei oder vier Flächen gebildet. Mit dem anderen Ende der Säulen sind die Krystalle häufig zu fächerförmigen Aggregaten verbunden. Ist auch das zweite Ende frei, so zeigt sich fast immer eine hemimorphe Ausbildung, indem an dem einen Ende zwei Flächenpaare auftreten, an dem anderen nur das eine (r) erscheint, oder indem beide Enden je ein von dem anderen verschiedenes Flächenpaar tragen.

Das Krystallsystem ist monoklinisch; die Ausbildung der Krystalle wie beim Epidot, indem sie nach der Normale der Symmetrieebene verlängert erscheinen. Die Elemente sind nach meinen Beobachtungen:

Winkel $ac = 73^0 50'$, $a : b : c = 1 : 1,186 : 1,223$, indem $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $o = \{\bar{1}\bar{1}1\}$, $z = \{\bar{1}01\}$, $r = \{011\}$ genommen wurden.

Die Beobachtungen ergaben folgende Winkel der Normalen:

	berechnet	beobachtet T.	beob. Fritsch
$100 : 001 =$	. . . .	73° 50′	73° 55′
$001 : 011 =$	. . . .	44 44	34 30
$\bar{1}\bar{1}1 : 0\bar{1}1 =$	. . . .	45 48	
$\bar{1}\bar{1}1 : 001 =$	66° 46′	66 50	65 42
$\bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}01 =$	36 20	36 37	
$\bar{1}\bar{1}1 : 1\bar{1}\bar{1} =$	107 20	107 50	
$\bar{1}01 : 001 =$	60 41	60 30	60 1
$\bar{1}01 : \bar{1}00 =$	45 29	45 32	

Zur Rechnung wählte ich drei zuverlässige Bestimmungen. Die übrigen Werthe sind wegen der Unvollkommenheit der Flächen als Annäherungen zu betrachten. In den von v. Fritsch erhaltenen Resultaten ist bezüglich *r* eine bedeutende Abweichung zu bemerken, auch hat sich in der Entwickelung der Zonen ein Irrthum eingeschlichen.

Die Spaltbarkeit ist unvollkommen nach *c*. v. Fritsch giebt *o* als Spaltrichtung an *)".

Nach Niemann lösen 704 Theile Wasser von + 12° 1 Theil Cocaïn auf; Alkohol löst es leicht, Aether noch leichter. Reines Cocaïn ist farblos und geruchlos; zu dem, was bereits früher in diesen Annalen (l. c.) über die Eigenschaften desselben veröffentlicht wurde, füge ich einiges hinzu über das Verhalten gegen Reagentien **). Zu sämmtlichen Reactionen wurde eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes genommen.

Aetzende Alkalien fällen das Alkaloïd, welches im Ueberschufs des Fällungsmittels nur wenig löslich ist.

Ammoniak giebt einen weifsen Niederschlag, leicht löslich im überschüssigen Ammoniak.

Kohlensaures Natron fällt Cocaïn, unlöslich im Ueberschufs, allmälig krystallinisch werdend.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich wie Ammoniak.

Doppelt-kohlensaures Kali oder Natron geben nach meinen Beobachtungen einen Niederschlag, sobald die Lösungen nicht zu verdünnt sind; Niemann giebt an, dafs durch diese Mittel keine Fällung entstehe.

Zinnchlorür giebt einen weifsen Niederschlag, löslich in viel Salpetersäure.

---

*) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften XLVIII. Bd. Sitzung vom 21. Mai 1863.

**) Gröfstentheils nach Niemann's Dissertation.

Quecksilberchlorid giebt einen reichlichen, rasch flockig werdenden Niederschlag, löslich in Alkohol, in Salmiak und in Salzsäure.

Goldchlorid giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen einen hellgelben Niederschlag.

Platinchlorid giebt einen weifsgelben Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird.

Schwefelcyankalium trübt die Lösung schwach.

Pikrinsäure giebt einen pulverigen gelben Niederschlag, welcher nach einiger Zeit sich harzartig zusammenballt.

Gerbsäure fällt für sich allein die Cocaïnlösung nicht. Setzt man aber zu einer mit Salzsäure angesäuerten Gerbsäurelösung eine Cocaïnlösung, so entsteht ein flockiger weifser Niederschlag, der in viel Wasser sich wieder löst.

Molybdän-Phosphorsäure giebt einen gelblich-weifsen flockigen Niederschlag.

Jodwasser giebt eine kermesbraune Fällung, ebenso eine Lösung von *Jod in Jodkalium.*

Nicht gefällt wird die Cocaïnlösung durch *Jodkalium, Brechweinstein, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid* und *Jodsäure.*

Die Angabe Niemann's, dafs beim Erhitzen des Cocaïns mit concentrirter Salzsäure, concentrirter Salpetersäure und rauchender Salpetersäure keine Veränderung der Base eintrete, beruht auf einem Irrthum.

Salze des Cocaïns.

Das Cocaïn löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren, die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten meist krystallisirbare Salze. Die Salze sind auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether; sie besitzen einen bittern Geschmack, und bringen

auf der Zunge ebenfalls ein vorübergehendes Gefühl der Betäubung an der berührten Stelle hervor, meist stärker als das freie Cocaïn.

Salzsaures Cocaïn. — Eine Lösung von Cocaïn in Salzsäure hinterläfst beim Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure das Salz in luftbeständigen Krystallen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhielt ich es in wasserhellen, kurzen, linealförmigen, am Ende gerade abgestumpften Prismen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz nimmt bei 120° nicht merklich an Gewicht ab.

1. 0,2137 Grm. gaben 0,4726 CO^2 und 0,1267 H^2O.
2. 0,3525 Grm. gaben 0,1487 AgCl.
3. 0,7246 Grm. gaben 0,3064 AgCl.

berechnet für $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl			gefunden		
			1.	2.	3.
17 C	204	60,09	60,31	—	—
22 H	22	6,48	6,59	—	—
1 N	14	4,12	—	—	—
4 O	64	18,85	—	—	—
1 Cl	35,5	10,46	—	10,44	10,46
	339,5	100,00.			

Die Formel $C^{16}H^{20}NO^4$, HCl verlangt 58,81 pC. C, 6,43 pC. H und 10,87 pC. Cl.

Cocaïn-Platinchlorid. — Flockiger, weifsgelber Niederschlag, der beim Stehen sehr zusammenschwindet. In heifser verdünnter Salzsäure löst es sich, obwohl schwierig, auf und krystallisirt beim Erkalten in mikroscopischen Krystallen; dieselben bilden dünne rhombische Blättchen, deren spitze Winkel mitunter abgestumpft sind, so dafs eine einem regulären Sechseck ähnliche Form entsteht. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz nimmt bei 100° nicht an Gewicht ab.

1. 0,1684 Grm. gaben 0,2441 CO^2 und 0,0695 H^2O.
2. 0,1455 Grm. gaben 0,0285 Pt.
3. 0,2136 Grm. gaben 0,0416 Pt.

berechnet für $C^{17}H^{21}NO^{4}$, HCl, $PtCl^{2}$			gefunden		
			1.	2.	3.
17 C	204	40,06	39,54	—	—
22 H	22	4,32	4,59	—	—
1 N	14	2,75	—	—	—
4 O	64	12,57	—	—	—
1 Pt	98,7	19,38	—	19,59	19,48
3 Cl	106,5	20,92	—	—	—
	509,2	100,00.			

Die Formel $C^{16}H^{20}NO^{4}$, HCl, $PtCl^{2}$ verlangt 38,69 pC. C, 4,23 pC. H und 19,89 pC. Pt.

Cocaïn-Goldchlorid. — Hellgelber, nach dem Trocknen schwefelgelber Niederschlag. Derselbe läfst sich zwar aus heifsem Wasser umkrystallisiren, jedoch nicht ohne dafs ein Theil unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt würde. Auch als ich ihn mit Alkohol erwärmte, veränderte er schnell seine Farbe in ein schmutziges Roth, während Niemann angiebt, ihn aus Alkohol umkrystallisirt zu haben. Niemann fand bei drei Bestimmungen 31,4, 31,6 und 31,7 pC. Au, hat aber dabei theilweise das umkrystallisirte Salz angewandt. Die Formel $C^{16}H^{20}NO^{4}$, HCl, $AuCl^{3}$ verlangt 31,27 pC. Au. — Ich fand bei zwei Bestimmungen den Goldgehalt niedriger.

0,106 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0329 Au oder 31,04 pC.

0,2591 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0794 Au oder 30,64 pC.

Da das Salz sich sehr zusammenballt, so befürchtete ich, es möchte etwas Goldchlorid mit niedergerissen werden. Um dieses zu verhindern, habe ich es aus einer sehr verdünnten Lösung gefällt. Die zweite Goldbestimmung ist mit einem, mit dieser Vorsicht bereiteten Salze gemacht; das Resultat stimmt vollkommen überein mit der Formel $C^{17}H^{21}NO^{4}$, HCl, $AuCl^{3}$, welche 30,64 pC. Au verlangt. — Das Cocaïn-Goldchlorid entwickelt beim Erhitzen Benzoësäure.

Schwefelsaures Cocaïn. — Die Lösung des Cocaïns in verdünnter, nicht überschüssiger Schwefelsäure hinterläfst

beim Verdunsten eine durchsichtige, gummiartige Masse, welche nur sehr langsam krystallinisch wird. Die alkoholische Lösung des Salzes hinterläfst ebenfalls eine gummiartige Masse, welche auch nach sehr langem Stehen nicht krystallinisch wird.

Salpetersaures Cocaïn krystallisirt nach Niemann nur schwierig und ist zerfliefslich an feuchter Luft.

Oxalsaures Cocaïn krystallisirt ziemlich rasch in undeutlichen Krystallen aus einer Lösung des Cocaïns in Oxalsäure. Ein *saures oxalsaures* Salz erhielt ich durch Zusatz von wasserfreiem Aether zu einer Lösung von entwässerter Oxalsäure und Cocaïn in absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung. Die Flüssigkeit wurde nach einiger Zeit klar, und das Salz hatte sich in sehr zarten, federartigen Krystallen abgesetzt. Sie wurden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; bei 100° nahmen sie nicht an Gewicht ab.

0,9052 Grm. gaben durch Fällung mit Chlorcalcium und Glühen des oxalsauren Kalks 0,2771 kohlensauren Kalk, entsprechend 22,54 pC. Oxalsäure.

Die Formel $ЄH^{17}H^{21}NΘ^{4}$, $Є^{2}H^{2}Θ^{4}$ verlangt 22,90 pC., die Formel $Є^{16}H^{20}NΘ^{4}$, $Є^{2}H^{2}Θ^{4}$ dagegen 23,68 pC. Etwas über 100° schmilzt das Salz unter Zersetzung; das etwas zersetzte Salz hinterliefs beim Auflösen in Wasser einen schwerlöslichen Rückstand, welcher bei näherer Prüfung als Benzoësäure erkannt wurde.

Essigsaures Cocaïn. — Niemann giebt an, dafs dieses Salz leicht krystallisire. Ich habe bereits erwähnt, dafs Lösungen des Cocaïns in Essigsäure beim Verdunsten die freie Base hinterlassen.

Ueber das Ecgonin.

Es ist bereits früher mitgetheilt worden, dafs das Cocaïn durch starke Salzsäure zersetzt werde, sowie dafs unter den

Zersetzungsproducten desselben neben Benzoësäure ein Stickstoff enthaltender Körper auftritt, welchem Wöhler den Namen Ecgonin gegeben hat. Ich habe diesem Körper zuerst die Formel $C^9H^{16}NO^3$ gegeben, welche mit den Analysen ziemlich übereinstimmte, hauptsächlich aber darin eine Stütze fand, dafs dann die Zersetzung des Cocaïns, für welches ich damals noch die Formel $C^{16}H^{20}NO^4$ annahm, in Benzoësäure und Ecgonin sich einfach erklären liefs durch die Formel :

$$C^{16}H^{20}NO^4 + H^2O = C^9H^{16}NO^3 + C^7H^6O^2.$$

Eine genauere Untersuchung hat jedoch gezeigt, dafs einerseits dem Ecgonin richtiger die Formel $C^9H^{15}NO^3$ zukommt, andererseits aber, dafs Benzoësäure und Ecgonin nicht die einzigen Zersetzungsproducte des Cocaïns sind, dafs vielmehr daneben noch Methylalkohol auftritt, welcher sich theilweise mit der Benzoësäure, theilweise mit der Salzsäure zu den entsprechenden Aethern verbindet. Die Zersetzung des Cocaïns unter dem Einflufs starker Säuren läfst sich daher ausdrücken durch die Gleichung :

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2\,H^2O = C^9H^{15}NO^3 + C^7H^6O^2 + CH^4O.$$

Dampft man Cocaïn mit überschüssiger starker Salzsäure ein, so krystallisirt aus der Lösung Benzoësäure aus, und die Mutterlauge enthält salzsaures Ecgonin. Zersetzt man dagegen das Cocaïn durch Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so bemerkt man beim Oeffnen des erkalteten Rohres die Entwickelung eines Gases, welches mit der characteristischen grünen Färbung chlorhaltiger Verbindungen brennt, und den sehr deutlichen Geruch nach Benzoësäure-Aether; war die Menge des zersetzten Cocaïns hinreichend, so scheidet sich dieser Aether neben freier Benzoësäure ab. Ich habe diese Erscheinungen schon früher erwähnt, ohne sie jedoch richtig zu deuten. Ich habe gefunden, dafs sie ganz regelmäfsig eintreten, auch bei der Anwendung vollständig reinen Cocaïns. Zersetzt man das Alkaloïd durch verdünnte

Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 2 bis 3 Theile Wasser), so tritt ebenfalls Benzoësäure-Aether auf, natürlich aber kein Chlormethyl; es findet sich dann nicht der geringste Druck im Innern des Rohres. Die bei der Zersetzung des Cocaïns auftretende Benzoësäure wurde an ihren bekannten Eigenschaften als solche erkannt; zum Ueberflufs habe ich noch eine Analyse derselben gemacht.

0,2519 Grm. gaben 0,6369 CO^2 und 0,1158 H^2O.

	berechnet		gefunden
7 C	84	68,85	68,96
6 H	6	4,92	5,11
2 O	32	26,23	—
	122	100,00.	

Um den directen Nachweis zu führen, dafs der bei der Zersetzung des Cocaïns auftretende Benzoësäure-Aether der Methyläther der Benzoësäure ist, habe ich die Zersetzung des Cocaïns mit verdünnter Schwefelsäure vorgenommen; damit aber aus der nur geringen Menge Cocaïn die zur Analyse nöthige Menge gewonnen wurde, habe ich dem Cocaïn noch etwas Benzoësäure hinzugefügt, so dafs der frei werdende Methylalkohol sofort mit einer gesättigten Lösung von Benzoësäure in Berührung kommen mufste. Nach Beendigung der Zersetzung wurden Benzoësäure und Benzoësäure-Aether durch Schütteln mit Aether ausgezogen; dieser ätherischen Lösung wurde die freie Benzoësäure durch verdünnte Kalilauge entzogen. Nachdem die ätherische Lösung des Benzoësäure-Aethers über Chlorcalcium entwässert war, wurde der Aether abdestillirt, zur Entfernung der letzten Spuren desselben noch einige Zeit wohl getrocknete Luft durch den auf 120° erwärmten rückständigen Benzoësäure-Aether geleitet, und endlich dieser überdestillirt. Er war farblos und zeigte den ihm eigenthümlichen Geruch.

0,1941 Grm. gaben 0,5048 CO^2 und 0,106 H^2O.

berechnet für $C^8H^8O^2$			gefunden
8 C	96	70,59	70,93
8 H	8	5,88	6,07
2 O	32	23,53	—
	136	100,00.	

Zur Darstellung des Ecgonins erhitzt man Cocaïn mit concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad, bis die alsbald beginnende Abscheidung von Benzoësäure nicht mehr zunimmt. Der erkalteten Flüssigkeit entzieht man Benzoësäure und Benzoësäure-Methyläther durch Aether, dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein und wascht das zurückbleibende salzsaure Ecgonin mit absolutem Alkohol, in welchem es wenig oder gar nicht löslich ist. Die Lösung desselben in Wasser wird mit Silberoxyd etwas erwärmt, vom Chlorsilber und überschüssigem Silberoxyd abfiltrirt und im Wasserbade eingedampft. Das rückständige Ecgonin wird durch nöthigenfalls wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem absolutem Alkohol gereinigt. Aus demselben scheidet es sich beim Erkalten leicht in gut ausgebildeten Krystallen ab; dieselben enthalten ein Molecul Krystallwasser, wie die Analyse des krystallisirten Ecgonins zeigt.

0,1685 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,3287 CO^2 und 0,1311 H^2O.

berechnet für $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$			gefunden
9 C	108	53,20	53,20
17 H	17	8,37	8,64
1 N	14	6,90	—
4 O	64	31,53	—
	203	100,00.	

Das krystallisirte Ecgonin verliert sein Krystallwasser selbst bei Monate langem Stehen über Schwefelsäure nicht; bei 100° entweicht dasselbe ebenfalls nicht, wohl aber zwischen 120 und 130°. Bei dieser Temperatur verloren :

0,2500 Grm. 0,0213 Grm. oder 8,52 pC.

0,2144 Grm. 0,0189 Grm. oder 8,82 pC.

Die Formel $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$ verlangt 8,87 pC. Krystallwasser.

Die Analysen des entwässerten Ecgonins führen zu der Formel $C^9H^{15}NO^3$:

1) 0,2287 Grm. gaben 0,4868 CO^2 und 0,1704 H^2O.

2) 0,1605 Grm. gaben 0,3454 CO^2 und 0,1202 H^2O.

3) 0,2175 Grm. gaben 0,4628 CO^2 und 0,1584 H^2O.

4) Das aus 0,1954 Grm. durch Glühen mit Natronkalk entwickelte Ammoniak sättigte 2,7 CC. Oxalsäure, von welcher 1 CC. 0,005 N entspricht.

	berechnet		gefunden		
			1) u. 4)	2)	3)
9 C	108	58,38	58,05	58,69	58,03
15 H	15	8,11	8,28	8,32	8,09
1 N	14	7,57	6,91	—	—
3 O	48	25,94	—	—	—
	185	160,00.			

Das wasserhaltige Ecgonin krystallisirt aus Alkohol in farblosen glasglänzenden Prismen, welche, wenn beide Enden frei sind, stets an dem einen anders ausgebildet sind, als an dem andern. Herr Prof. G. Tschermak hat mich dadurch sehr zum Danke verpflichtet, dafs er die Krystalle des Ecgonins gemessen hat, so weit als diefs bei der nicht sonderlich günstigen Beschaffenheit des Materials möglich war. Als Resultat seiner Messungen theilt derselbe mir Folgendes mit :

„Die Form der Ecgonin-Krystalle ist der des Cocaïns sehr ähnlich. Bei allen bemerkt man eine hemimorphe Ausbildung,

indem an den zwei Enden entweder verschieden gestellte Flächenpaare auftreten, Fig. 4 auf Tafel II, oder das eine Ende flächenreicher erscheint, als das andere, Fig. 5. Das Krystallsystem ist monoklinisch, die Elemente sind näherungsweise :

$C = 88^0 30'$ $\quad a : b : c = 1 : 0{,}809 : 0{,}506.$

Die beobachteten Flächen :

$a = \{100\}$ $\quad b = \{010\}$ $\quad c = \{001\}$ $\quad p = \{110\}$

$r = \{011\}$

Gemessen wurden folgende Winkel der Normalen :

$ac = 88^0 30'$

$bc = 90^0$

$rc = 32^0$

$ap = 39^0$

$pc = 89^0.$

Parallel *c* liefs sich eine unvollkommene Spaltbarkeit beobachten."

Das Ecgonin schmeckt schwach süfslich-bitter; es löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol; in Aether ist es unlöslich und kann aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether gefällt werden. Die Lösungen reagiren neutral. Das entwässerte Ecgonin kann bis gegen 190° erhitzt werden, ohne sich zu verändern; bei wenig erhöhter Temperatur, bei circa 198°, schmilzt es unter Bräunung und theilweiser Zersetzung und wird endlich vollständig zersetzt, ohne dafs etwas unzersetzt verflüchtigt würde.

Das Platindoppelsalz des Ecgonins ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Zusatz von Alkohol aus seiner Lösung gefällt, entweder in gelben Flocken, oder bei vorsichtigem, allmäligem Zusatz von Alkohol in langen orangerothen Spiefsen. Es verliert bei 100° nicht an Gewicht.

0,487 Grm. gaben 0,4988 $\text{C}\Theta^2$ und 0,1935 $H^2\Theta$.

0,3314 Grm. gaben 0,0822 Pt.

berechnet für $C^9H^{15}NO^3$, HCl, $PtCl^2$			gefunden
9 C	108	27,61	27,91
16 H	16	4,09	4,41
3 O	48	12,27	—
1 N	14	3,58	—
1 Pt	98,7	25,23	24,80
3 Cl	106,5	27,22	—
	391,2	100,00.	

Zur Erkennung des Ecgonins können folgende Reactionen dienen :

Molybdän-Phosphorsäure erzeugt sowohl in der wässerigen, als in der alkoholischen Ecgoninlösung einen voluminösen, gelblich-weifsen Niederschlag.

Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und *Platinchlorid* fällen die wässerige Lösung des Ecgonins nicht. Auf Zusatz von Alkohol oder bei Anwendung alkoholischer Lösungen des Ecgonins und obiger Reagentien entstehen weifse oder gelbe Niederschläge. — *Goldchlorid* fällt aus nicht allzu verdünnter wässeriger Ecgoninlösung einen goldgelben Niederschlag, welcher in Alkohol löslich ist.

Eine Lösung von *Jod in Jodkalium* giebt mit wässeriger Ecgoninlösung eines kermesbraunen Niederschlag, welcher in Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung des Ecgonins wird durch Jodtinctur nicht gefällt.

Nicht gefällt werden die Lösungen des Ecgonins durch *Pikrinsäure*, *Gerbsäure*, *neutrales* und *basisch-essigsaures Bleioxyd.*

Die Menge des durch Zersetzung des Cocaïns gebildeten Ecgonins war stets geringer, als die theoretisch berechnete. Es rührt diefs von der Bildung eines anderen Stickstoff enthal-

tenden Körpers her, welcher bei der Darstellung des Ecgonins als Nebenproduct auftritt. Ich habe bis jetzt noch nicht die zur genaueren Untersuchung erforderliche Quantität desselben erhalten können. Das salzsaure Salz dieses Körpers kann von dem salzsauren Ecgonin getrennt werden durch absoluten Alkohol, in welchem es sich leicht auflöst. Verdampft man die Lösung bis zur Syrupconsistenz, so erstarrt dieselbe beim Stehen zum Krystallbrei. Die aus dem salzsauren Salze durch Silberoxyd abgeschiedene Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in letzterem viel leichter als das Ecgonin. Durch wiederholte Fällung der alkoholischen Lösung vermittelst Aether wurde der Körper farblos erhalten. Seine zum Syrup verdampfte Lösung erstarrt allmälig zu ziemlich grofsen Krystallen, welche sich von dem Ecgonin leicht dadurch unterscheiden, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren und trübe werden. In der bei 120 bis 130° getrockneten Verbindung fand ich 61,80 pC. Ɛ und 8,08 pC. H.

Die Zersetzung des Cocaïns in Ecgonin, Benzoësäure und Methylalkohol läfst sich in der Art auffassen, dafs aus dem Cocaïn ein Atom Benzoyl und ein Atom Methyl austreten und dafs 2 At. Wasserstoff an deren Stelle treten; es erscheint demnach das Cocaïn als Benzoyl-Methyl-Ecgonin. Es war die Frage, ob sich umgekehrt in das Ecgonin an die Stelle von 2 At. H ein At. Methyl und ein At. Benzoyl einführen liefsen. Als Ecgonin mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohre etwa 12 Stunden lang auf 100° erhitzt wurde, bildete sich kein Methyl-Ecgonin, sondern jodwasserstoffsaures Ecgonin. Die oben angeführte Analyse Nr. 3 ist mit dem aus diesem Salze durch Silberoxyd abgeschiedenen Ecgonin ausgeführt. Zieht man das in dem nicht vollkommen absoluten Alkohol ent-

haltene Wasser in Betracht, so ist der wahrscheinlichste Ausdruck für diese Zersetzung folgender :

$$C^9H^{15}NO^3 + CH^3J + H^2O = C^9H^{15}NO^3, HJ + CH^4O.$$

Die Thatsache, dafs bei der Einwirkung des Jodürs resp. Chlorürs eines Alkoholradicals auf ein Alkaloïd nicht, wie in den meisten Fällen, directe Vereinigung stattfindet, sondern die Bildung des jodwasserstoffsauren resp. chlorwasserstoffsauren Salzes des ursprünglichen Alkaloïds, ist schon mehrfach beobachtet; so von How bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Papaverin, Narcotin und Cotarnin (diese Annalen XCII, 336), und von Chloramyl auf Morphin (diese Annalen LXXXVIII, 336); von Henry bei der Einwirkung von Jodamyl auf Berberin (diese Annalen CXV, 132). How giebt an, dafs bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Papaverin auch bei Anwendung völlig wasserfreien Materials jodwasserstoffsaures Papaverin gebildet werde, und erklärt sich diefs durch die gleichzeitige Bildung von Aether :

$$C^{20}H^{21}NO^4 + C^2H^5J + C^2H^6O = C^{20}H^{21}NO^4, HJ + C^4H^{10}O.$$

Das Ecgonin schliefst sich nach obigem Versuch den vorgenannten Körpern an; doch betrachte ich es durch diesen einen Versuch, dessen Wiederholung gegenwärtig der Mangel des Materials verbietet, noch nicht als endgültig entschieden, ob nicht bei Anwendung vollständig wasserfreien Jodmethyls und nöthigenfalls einer höheren Temperatur doch ein Methyl-Ecgonin erhalten werden kann; dieses kann dann vielleicht durch Chlorbenzoyl in Cocaïn übergeführt werden.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf Cocaïn konnte ebenfalls nur mit sehr geringen Mengen des Alkaloïds und defshalb unter wenig günstigen Umständen studirt werden. Jodäthyl in ätherischer Lösung wirkt bei 100° nur sehr langsam auf Cocaïn ein, so dafs nach 48stündigem Erhitzen im Wasserbade der gröfste Theil des Cocaïns unverändert war. Etwas rascher geht die Einwirkung bei 130 bis 140° vor sich; es

scheidet sich ein jodwasserstoffsaures Salz theils als brauner, beim Erkalten erstarrender Syrup, theils in Krystallen aus. Diefs Salz scheint nichts anderes zu sein als jodwasserstoffsaures Cocaïn; es löste sich leicht in Wasser und Alkohol, durch kohlensaures Natron wurde die Lösung gefällt; der Niederschlag wurde nach einiger Zeit zu Krystallen, welche denen des Cocaïns ganz ähnlich waren, sich leicht in Aether lösten und daraus wieder in ähnlicher Weise wie das Cocaïn krystallisirten. Die Lösung in Salzsäure schied auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz aus, von welchem eine nur sehr geringe Menge zur Platinbestimmung zu Gebote stand.

0,0525 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,0101 Pt oder 19,25 pC.

Das Cocaïn-Platinchlorid verlangt 19,38 pC.

Der wässerige Auszug der Cocablätter reagirt deutlich sauer; bei der Destillation der Blätter mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich neben etwas Benzoësäure hauptsächlich Essigsäure, welche beide an ihren bekannten Reactionen erkannt wurden.

Schliefslich sei hier noch der Aehnlichkeit zwischen Cocaïn und Atropin gedacht, welche Niemann hervorgehoben hat. Die empirische Formel des Cocaïns $\text{Є}^{17}H^{21}N\text{Θ}^{4}$ unterscheidet sich von der des Atropins $\text{Є}^{17}H^{23}N\text{Θ}^{3}$ nur dadurch, dafs sie an der Stelle von 2 Atomen H ein Atom Θ enthält; in ihren physikalischen Eigenschaften haben beide Alkaloïde einige Aehnlichkeit und das Verhalten zu den gewöhnlichen Reagentien ist für beide so übereinstimmend, dafs Niemann nur sehr wenige unterscheidende Reactionen aufzählen konnte. Sobald man indessen die Zersetzungsproducte beider Alkaloïde studirt, so hat es mit der vermeinten Aehnlichkeit derselben so ziemlich ein Ende; sie beschränkt sich darauf, dafs bei der Zersetzung beider Verbindungen Körper auftreten, welche zu den s. g. aromatischen gehören.

Nach Pfeiffer (diese Annalen CXXVIII, 273) entsteht durch Einwirkung von Kalilauge aus Atropin eine sauerstofffreie flüchtige Base und eine Säure, die wahrscheinlich die Formel $C^{24}H^{24}O^{5}$ hat. Nach Kraut (diese Annalen CXXVIII, 280) wird das Atropin durch Barythydrat in Tropin $C^{8}H^{17}NO^{2}$ und Atropasäure $C^{9}H^{8}O^{2}$ zerlegt. Vor einiger Zeit habe ich (diese Annalen CXXX, 43) mitgetheilt, dafs das Atropin durch starke Mineralsäuren zerlegt werde in eine flüchtige sauerstoffhaltige Base $C^{8}H^{15}NO$ und eine Säure, welche ich für identisch mit den von Pfeiffer und Kraut erhaltenen Säuren hielt. Ich habe seitdem gefunden, dafs diese bei der Einwirkung von Salzsäure auf Atropin entstehende Säure kein homogener Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Säuren ist. Aus diesem Gemisch habe ich einstweilen drei verschiedene Säuren isoliren können. Für zwei derselben führt die Analyse zu der Formel $C^{9}H^{8}O^{2}$; wenigstens zeigen die beiden Körper, für welche ich diese Zusammensetzung fand, in ihrer Krystallform, ihrem Schmelzpunkt und ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel so grofse Unterschiede, dafs ich sie einstweilen für zwei wesentlich verschiedene Körper halten mufs. Eine von diesen beiden Säuren wird wohl mit Kraut's Atropasäure *) identisch sein. Für die dritte Säure ergab sich die Zusammensetzung der Formel $C^{9}H^{10}O^{3}$ entsprechend. Die nämliche Zusammensetzung haben die Phloretinsäure und eine noch nicht benannte, der Anissäure homologe Säure, welche Cannizzaro (diese Annalen CXVII, 243) aus dem Anisalkohol gewonnen hat. Ob die aus dem

---

*) Nicht Tropasäure, wie ich irrthümlicher Weise in der oben angeführten Mittheilung geschrieben habe. Es war meine Absicht, den von Kraut vorgeschlagenen Namen zu gebrauchen; da er das Alkaloïd Tropin nennt, so kam mir beim Schreiben der Name Tropasäure in die Feder, welchen Irrthum ich erst später bemerkte.

Atropin entstehende Säure mit einer von diesen Säuren identisch ist, mufs ich noch dahingestellt sein lassen. Ein Kalksalz $C^9H^9CaO^3$ verlangt 15,14 pC. Kalk; es scheint mir nicht unmöglich, dafs das von Kraut (l. c.) erhaltene Kalksalz, in welchem er im Mittel 14,36 pC. Kalk fand, der Säure $C^9H^{10}O^3$ angehört. — Ist demnach die Zersetzung des Atropins noch keineswegs hinreichend erklärt, so genügt doch das bereits darüber Bekannte, um zu zeigen, dafs zwei Alkaloïde, bei aller Aehnlichkeit in ihren physikalischen Eigenschaften, ihrer Zusammensetzung und ihren salzartigen Verbindungen, doch in ihrer Constitution sehr von einander verschieden sein können.

Universitätslaboratorium in Halle, 20. November 1864.

Ueber krystallisirtes kohlensaures Kali;

von *G. Städeler.*

Bei der Darstellung von Uroxansäure durch Einwirkung von Kalilösung auf Harnsäure erhielt ich, nachdem uroxansaures und oxalsaures Kali angeschossen waren, beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge ein in grofsen farblosen durchsichtigen Prismen anschiefsendes Salz in ansehnlicher Menge. Die davon abgegossene Lauge hatte 1,57 spec. Gewicht und lieferte beim Verdunsten weitere Krystallisationen. Die prismatischen Krystalle waren nicht selten zolllang und an beiden Enden gut ausgebildet, häufig auch zu Zwillingen verwachsen. Sie waren glasglänzend, leicht löslich in Wasser und nur in sehr feuchter Luft zerfliefslich. Sie reagirten stark alkalisch, waren frei von Oxalsäure und bestanden der Analyse zufolge aus Kali, Kohlensäure und Wasser.

Durch mafsanalytische Bestimmung wurde in dem lufttrockenen Salze 57,02 und 57,20 pC. Kali gefunden.

Zur Kohlensäurebestimmung wurde die Lösung des Salzes mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung gefällt, der kohlensaure Kalk gewaschen und in Normalsalzsäure gelöst. Aus der verbrauchten Normalsäure wurde der Kohlensäuregehalt berechnet. Er trug 26,71 und 26,74 pC.

Das Krystallwasser wurde durch Glühen des Salzes bestimmt. 1,446 Grm. verloren 0,24 Grm. an Gewicht = 16,59 pC. Wasser.

Diesen Bestimmungen zufolge ist das Salz neutrales kohlensaures Kali mit 3 Aeq. Wasser.

$2 KO . C_2O_4 + 3 aq.$

	berechnet		gefunden	
2 Aeq. Kali	94,4	57,08	57,02	57,20
1 „ Kohlensäure	44,0	26,60	26,71	26,74
3 „ Wasser	27,0	16,32	16,59	16,59
	165,4	100,00	100,32	100,53.

Prof. Kenngott hatte die Güte, einige Messungen der Krystalle vorzunehmen; er theilt mir darüber Folgendes mit:

Die langprismatischen Krystalle (vgl. Fig. 6 auf Tafel II) sind nach vorläufiger Bestimmung gebildet durch das vorherrschende klinorhombische Prisma $\infty P = 97^0$, dessen orthodiagonale Kanten durch die Längsflächen $(\infty P \infty)$ schwach abgestumpft sind. An den Enden sind sie vierflächig zugespitzt durch die klinorhombische Pyramide $\left\{ \begin{matrix} P \\ P' \end{matrix} \right.$.

Die Endkanten von P sind = 126°30', die von P' = 108°15'.

Die Endkanten von P' sind gerade abgestumpft durch das hintere Querhemidoma $P' \infty = 59^0$ und darunter liegt noch ein steileres hinteres Querhemidoma $\mathrm{m} P' \infty$, welches die Combinationsecke zwischen $\infty P . P' \infty$ abstumpft, die

Abstumpfungsfläche gerade auf die klinodiagonalen Kanten aufgesetzt.

Die Zwillinge sind Contactzwillinge und die Verwachsungsfläche die Fläche P′.

Wir kennen bereits ein krystallisirtes kohlensaures Kali. Nach Berzelius *) wird dasselbe erhalten, wenn man die Lösung des Salzes so weit verdampft, bis sie in der Wärme 1,62 spec. Gew. hat und dann langsam in einem hohen Cylinder erkalten läfst. Während des Erkaltens soll das Salz in langen rhomboïdalen Tafeln oder in unklaren rhombischen Octaëdern mit abgestumpften Endspitzen anschiefsen und der Formel $KO . CO_2 + 2$ aq. $= 2 KO . C_2O_4 + 4$ aq. entsprechend zusammengesetzt sein.

Da Berzelius angiebt, dafs dieses Salz so hygroscopisch sei, dafs es an der Luft sogleich zu zerfliefsen anfange, so mufste die Analyse einige Schwierigkeit haben, es konnte leicht ein zu grofser Wassergehalt gefunden werden; es ist daher wahrscheinlich, dafs das von Berzelius angeführte Salz ebenfalls nur 3 Aeq. Wasser enthält.

Als ich es versuchte, die Krystalle auf gleiche Weise aus reinem kohlensaurem Kali darzustellen, wie ich sie früher aus der Mutterlauge des uroxansauren Kali's erhalten hatte, nämlich einfach durch Abdampfen der Lösung bis zur Bildung eines Salzhäutchens und Erkaltenlassen, gelang mir diefs nicht. Ich erhielt nur ein krystallinisches Pulver, das sich nicht von der syrupförmigen Mutterlauge trennen liefs.

Gröfsere Krystalle wurden erhalten, als die Lösung vor dem Abdampfen mit etwas caustischem Kali vermischt wurde. Nach zwei Versuchen betrug der Wassergehalt dieser Krystalle 17,05 und 16,8 pC., übereinstimmend mit der Formel

*) Dessen Lehrbuch III, 152.

$2 KO . C_2O_4 + 3 aq$. — Ich glaube nach diesen Versuchen und Bestimmungen annehmen zu dürfen, dafs ein kohlensaures Kali mit 4 Aeq. Krystallwasser nicht existirt.

Eine neue Suppe für Kinder;
von *Justus v. Liebig.*

Für Mütter, welche des Glückes entbehren, ihre Kinder selbst stillen zu können, oder denen es an Nahrung für ihren Säugling mangelt, ist die Wahl einer für dessen Ernährung geeigneten Speise ein Gegenstand von Wichtigkeit; Gewohnheit und Gutdünken entscheiden meistens darüber, und da die einfachen Ernährungsgesetze, welche diese Wahl bestimmen sollten, den Personen meistens ganz unbekannt sind, denen sie überlassen werden mufs, so wird häufig in der frühesten Jugend die körperliche Entwickelung der Kinder durch die Art ihrer Auffütterung beeinträchtigt (siehe meine chemischen Briefe, 30. Brief, S. 57). Es ist leicht verständlich, dafs ein Kind, welchem die Milch seiner Mutter versagt ist, ohne Amme (deren Wahl schwierig und oft mit Gefahren anderer Art für das Kind verbunden ist) nur dann in der rechten Weise ernährt werden kann, wenn die Speise, die man ihm reicht, denselben Ernährungswerth wie die Frauenmilch hat.

Um hierüber eine richtige Vorstellung zu gewinnen, dürfte es vielleicht nützlich sein, daran zu erinnern, dafs die Milch zweierlei Stoffe enthält, die zu verschiedenen Functionen im Organismus dienen; aus dem Käsestoff in der Milch entsteht der Hauptbestandtheil des Blutes, aus diesem der Hauptbestandtheil des Fleisches; die Butter und der Milchzucker der Milch dienen für mancherlei andere Zwecke im

Körper und werden, in letzter Form, zur Erzeugung der animalischen Wärme verbraucht.

Die Speise des Menschen und das Futter der Thiere haben eine der Milch darin ähnliche Zusammensetzung, dafs sie stets aus einer Mischung von zweierlei Stoffen bestehen, wovon der eine die nämliche Rolle wie der Käsestoff, der andere die Rolle des Fettes und des Milchzuckers übernimmt, so zwar, dafs durch die Nahrung die Blut- oder Fleischerzeugung und die Temperatur des Körpers erhalten werden.

Die Samen der Getreidearten enthalten einen Stoff, der mit dem geronnenen Käsestoff, die Samen der Leguminosen, die Erbsen und Bohnen einen Stoff, der mit dem Käse, wie er in der Milch enthalten ist, identisch ist. In dem Getreidemehl ist zwar kein Milchzucker und nur wenig Fett enthalten, aber es ist reich an Stärkemehl, welches im Magen in Zucker übergeführt wird.

Für die normale Unterhaltung des Lebensprocesses ist das Verhältnifs an blut- und wärmeerzeugenden Stoffen in der Nahrung des Thieres nicht gleichgültig; um an seinem Körpergewichte zuzunehmen oder zu wachsen, bedarf ein Individuum nicht nur ein steigendes Mafs von Nahrung, sondern auch ein verschiedenes Verhältnifs von blut- und wärmeerzeugenden Bestandtheilen in der Nahrung.

Es ist das grofse Verdienst von Haubner, die Bedeutung des richtigen Verhältnisses zwischen beiden Classen von Substanzen in der Ernährung der Thiere, auf welche ich in meinen chemischen Briefen aufmerksam gemacht hatte, zuerst bei den Landwirthen auf practischem Wege zur Geltung gebracht zu haben, und es ist jetzt durch die sich daran anschliefsenden bewundernswürdigen Untersuchungen von Henneberg, Stohmann, Lehmann, Knop, Arendt, Bähr, Pincus und Anderen die Grundlage zu einer Ernährungslehre gewonnen worden, durch welche der Landwirth oder Fleisch- und Milcherzeuger in den Stand gesetzt ist, die Milch

in der Ernährung des Kalbes, oder das Heu, das Universalnahrungsmittel, welches die Natur den grasfressenden Thieren darbietet, durch die Mischung der ihm zu Gebote stehenden Futtermittel von Rüben, Hafer-, Roggenstroh, Kartoffeln, Repskuchen, Erbsenmehl u. s. w. so zu ersetzen, dafs die letzteren einen der Milch oder dem Wiesenheu gleichen Ernährungseffect hervorbringen.

Die ebenerwähnten Untersuchungen haben ergeben, dafs wenn die fleisch- und wärmeerzeugenden Nährstoffe, dem Lebensalter und dem Bedürfnisse des Individuums entsprechend, in dem richtigen Verhältnisse dargereicht werden, beide ein Maximum von Nähreffect hervorbringen.

Ein Mangel an wärmeerzeugenden Bestandtheilen kann durch einen Ueberschufs von bluterzeugenden Stoffen ersetzt werden, aber dieser Ueberschufs verliert alsdann sein Vermögen, das Körpergewicht zu vermehren. Die wärmeerzeugenden Stoffe sind unfähig zur Erzeugung des Blutes; bei einem Ueberschufs über das richtige Verhältnifs hinaus verliert dieser seine Wirksamkeit.

Es ist hierbei vorausgesetzt, dafs man dem Individuum so viel Speise reicht, als es Neigung oder Appetit zum Essen hat.

Wenn wir uns denken, dafs ein Knabe zur einfachen Erhaltung seines Körpergewichtes 0,5 (1/2) Unze blut- und fleischbildende Nährstoffe bedarf, so wird er diese in der Kartoffelnahrung erhalten, wenn er im Stande ist, täglich 1 1/2 Pfund (24 Unzen) gedämpfte Kartoffeln zu verzehren; zur Vermehrung seiner Muskelsubstanz würde er eine gröfsere Quantität geniefsen müssen.

Die Kartoffeln enthalten auf 1 Gewichtstheil blutbildende Substanz 9 bis 10, sagen wir zehn Gewichtstheile wärmeerzeugenden Stoff (Stärkemehl). In 24 Unzen gedämpften Kartoffeln sind 5 Unzen Stärkemehl enthalten, von denen nur 2 1/2 Unzen zur Wärmeerzeugung in seinem Körper verbraucht

werden; der Rest von $2^1/_2$ Unzen belästigt seine Eingeweide und geht ohne Nutzen wieder ab.

In 5 Unzen Erbsen sind nun eine Unze blutbildende Substanz (also so viel als in 48 Unzen gedämpfter Kartoffeln) und 2,5 Unzen Stärkemehl enthalten. Es ist klar, dafs wenn wir eine Mischung von 12 Unzen gedämpften Kartoffeln und einem Erbsenbrei, aus $2^1/_2$ Unzen Erbsen bereitet, machen, so haben wir darin:

		blutbildende Substanz	wärmeerzeugende Substanz
12 Unzen	Kartoffeln enthalten	0,250	2,50 Unzen
$2^1/_2$ „	Erbsen „	0,500	1,25 „
14,5 Unzen	im Ganzen	0,750	3,75 Unzen

oder das Verhältnifs = 1 : 5, wie es dem Bedürfnifs des Körpers des Knaben entspricht. Der Knabe wird nicht allein diese Mischung von $14^1/_2$ Unzen Erbsenbrei und Kartoffeln leichter bewältigen als die früheren 24 Unzen Kartoffeln allein, die ihn unvollständig ernährt haben, sondern er wird auch in diesem kleineren Gewichte seiner Nahrung $^1/_4$ mehr blutbildende Nährstoffe geniefsen, ein Ueberschufs, der für den Knaben nothwendig ist zum Wachsen, d. h. um sein Körpergewicht zu vermehren.

Dieses Beispiel dürfte die Grundsätze anschaulich machen, welche mich in der Zubereitung einer Speise für Säuglinge geleitet haben; wie erwähnt, haben sie sich bei der Ernährung der Thiere in der Fleisch- und Milcherzeugung auf eine bemerkenswerthe Weise bewährt.

Die Zusammensetzung der Milch ist nicht constant; ihr Gehalt an Caseïn, Milchzucker und Butter wechselt mit den Nahrungsmitteln, mit welchen das Individuum ernährt wurde. Nach den Analysen von Haidlen enthielt die Milch einer gesunden Frau in 100 Theilen 3,1 Caseïn, 4,3 Milchzucker und 3,1 Butter; die Frauenmilch ist im Allgemeinen ärmer an Caseïn als Kuhmilch.

Nimmt man an, dafs 10 Thle. Butter in dem thierischen Körper dieselbe wärmeerzeugende Wirkung hervorbringen als 24 Thle. Stärkemehl, und eben so 18 Thle. Milchzucker die von 16 Thln. Stärkemehl, so läfst sich mit Hülfe dieser Zahlen der Ernährungswerth der Milch mit dem des Mehls der Getreidearten vergleichen, wenn wir Butter und Milchzucker in ihren Aequivalenten von Stärkemehl ausdrücken.

In dieser Weise finden wir, dafs enthalten sind :

	blutbildende Stoffe	wärmeerzeugende Stoffe
in Frauenmilch	1	3,8
„ Kuhmilch, frisch	1	3
„ „ abgerahmt	1	2,5
„ Waizenmehl	1	5.

Die Frauenmilch ist ärmer an Salzen als die Kuhmilch, sie reagirt aber stärker alkalisch und enthält mehr freies Alkali, welches *in den verschiedenen Milchsorten Kali ist.*

Es ist klar, dafs wir leicht eine Mischung von Milch und Mehl (einen Milchbrei) berechnen können, welche genau die Verhältnisse von blut- und wärmeerzeugenden Nährstoffen wie die Frauenmilch enthält (nämlich 1 : 3,8), aber sie würde in anderen Beziehungen die Frauenmilch nicht ersetzen können, da das Waizenmehl sauer reagirt und sehr viel weniger Alkali enthält als die Frauenmilch und (wir müssen diefs voraussetzen) wie zur normalen Blutbildung erforderlich ist. Auch wenn das Stärkemehl zur Nahrung des Kindes nicht ungeeignet ist, so wird doch, durch dessen Ueberführung in Zucker in der Magenverdauung, dem Organismus eine unnöthige Arbeit auferlegt, die demselben erspart wird, wenn man vorher das Stärkemehl in die löslichen Formen des Zuckers und Dextrins überführt. Diefs kann mit Leichtigkeit geschehen, wenn man dem Waizenmehl eine gewisse Quantität Malzmehl zusetzt. Wenn man Milch mit Waizenmehl zu einem dicken Brei kocht und diesem eine gewisse Menge

Malzmehl zusetzt, so wird die Mischung nach einigen Minuten flüssig und nimmt einen süfsen Geschmack an.

Auf dieser Ueberführung des Stärkemehls in Zucker und einer Ergänzung des Alkali's in der Milch beruht die Darstellung der neuen Suppe, die ich jetzt beschreiben will.

Die käufliche abgerahmte Kuhmilch enthält selten mehr wie 11 pC. feste verbrennliche Stoffe (4 Caseïn, 4,5 Zucker, 2,5 Butter); 10 Thle. Kuhmilch, 1 Thl. Waizenmehl und 1 Thl. Malzmehl liefern eine Mischung, welche sehr nahe den Ernährungswerth der Fauenmilch besitzt:

	blutbildende Bestandtheile	wärmeerzeugende Bestandtheile
10 Thle. Kuhmilch enthalten	0,4	1,00
1 Thl. Waizenmehl enthält	0,14	0,74
1 Thl. Malzmehl „	0,07	0,58
	0,61	2,32
	= 1	3,8.

Das Malzmehl enthält 11 pC. blutbildenden Stoff, von welchem aber nur 7 Thle. in die Suppe übergehen.

Da das Waizenmehl und Malzmehl sehr viel weniger Alkali enthalten als die Frauenmilch, so mufs dieses bei der Bereitung der Suppe zugesetzt werden; ich habe gefunden, dafs der Zusatz von $7^1/_4$ Gran doppelt-kohlensaurem Kali, oder von 3 Grm. oder 45 Gran einer Lösung von einfach-kohlensaurem Kali, welche 11 pC. kohlensaures Kali enthält, genügt, um die saure Reaction beider Mehlsorten zu neutralisiren.

Bei der Zubereitung der Suppe verfährt man auf folgende Weise:

Man bringt 1 Gewichtstheil Waizenmehl ($^1/_2$ Unze) in das zum Kochen der Suppe dienende kleine Gefäfs und setzt unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen die Milch nach und nach zu, indem man das Zusammenballen des Mehls zu Knollen sorgfältig verhütet; man erhitzt diese Mischung unter fleifsigem Umrühren zum Sieden und erhält sie im

Sieden 3 bis 4 Minuten lang und entfernt das Kochgeschirr vom Feuer.

Man wiegt jetzt 1 Gewichtstheil (1/2 Unze) Malzmehl ab, mischt dieses sorgfältig mit 45 Gran (3 Grm.) von der erwähnten Lösung von einfach-kohlensaurem Kali und mit 2 Gewichtstheilen Wasser und setzt diese Mischung dem Milchbrei unter beständigem Umrühren zu; man bedeckt alsdann das Gefäfs, um die Abkühlung zu vermeiden, und läfst es eine halbe Stunde ruhig stehen.

Es ist zweckmäfsig, nach dem Zusatz des Malzmehls das Gefäfs in heifses, beinahe kochendes Wasser zu stellen, so dafs die Mischung länger warm bleibt; sie wird dadurch dünner und süfser. Nach dieser Zeit bringt man das Ganze zum zweitenmal auf das Feuer, läfst es einmal aufkochen und giefst jetzt die Suppe durch ein feines Draht- oder Haarsieb, in welchem die Kleie des Malzmehls zurückbleibt.

Für diejenigen, welche mit dem Maischprocefs bekannt sind, bedarf es keiner Erinnerung, dafs die Temperatur nach dem Zusatz des Malzes 66° Celsius (151° F. = 53° R.) nicht übersteigen soll. Die obige Vorschrift ist so berechnet, dafs man, die Zeit eingerechnet, die man zum Abwägen und Mischen des Wassers mit dem Malzmehl braucht, nach dessen Zusatz zum heifsen Milchbrei eine Mischung mit einer Temperatur von 66° C. hat.

Das folgende Verfahren ist einfacher und, wie Köchinnen behaupten, bequemer als das eben beschriebene:

Man wiegt 1 Loth Waizenmehl, 1 Loth Malzmehl und 7 1/2 Gran doppelt-kohlensaures Kali ab, mischt sie erst für sich, sodann unter Zusatz von 2 Loth Wasser und zuletzt von 10 Loth Milch, und erhitzt unter beständigem Umrühren bei sehr gelindem Feuer, bis die Mischung anfängt, dicklich zu werden; bei diesem Zeitpunkt entfernt man das Kochgefäfs vom Feuer und rührt 5 Minuten lang um, erhitzt aufs

Neue und setzt wieder ab, wenn eine neue Verdickung eintritt, und bringt zuletzt das Ganze zum Kochen. Nach der Absonderung der Kleie von der Milch durch ein feines Sieb ist die Suppe zum Gebrauche fertig.

Waizenmehl. — Man wählt dazu gewöhnliches frisches Mehl, nicht das feinste oder Vorschufsmehl, welches reicher an Stärkemehl ist als das ganze Mehl.

Malz. — Von jedem Bierbrauer kann man sich leicht Gerstenmalz verschaffen. In Deutschland oder vielmehr in München wird das Malz so stark gedörrt, dafs das Stärkemehl vieler Körner halb geröstet erscheint. Dieses Malz zur Suppe verwendet giebt ihr einen Brotgeschmack, der nicht unangenehm ist; gewöhnlich enthält das Malz viele Unkrautsamen beigemischt, welche man mit der Hand auslesen mufs. Eine gewöhnliche Kaffeemühle dient zur Darstellung des Malzmehls, es mufs ebenfalls durch ein nicht allzufeines Haarsieb von den Spelzen getrennt werden; Malz aus Gerste ist dem aus Hafer, Waizen oder Roggen dargestellten vorzuziehen.

Einfach-kohlensaures Kali. — Zur Darstellung der Lösung dient das gewöhnliche Kali carbon. depuratum der Apotheker; man löst in einem Pfunde (16 Unzen) Wasser 2 Unzen Kali carbonicum depuratum auf. Nimmt man Brunnenwasser, so schlägt sich gewöhnlich etwas kohlensaurer Kalk nieder; nach einer Stunde wird die Flüssigkeit vollkommen hell und klar. Das kohlensaure Kali darf nicht schmierig oder feucht sein. — Das doppelt-kohlensaure Kali ist das gewöhnliche krystallisirte Salz.

Bemerkung. — Um das etwas lästige Abwiegen des Mehls zu vermeiden, diene die Bemerkung, dafs ein gehäufter Efslöffel voll Waizenmehl ziemlich genau $^1/_2$ Unze (1 Loth) wiegt; ein gehäufter Efslöffel voll Malzmehl, zur Hälfte mit einem Kartenblatt abgestrichen, wiegt ebenfalls $^1/_2$ Unze.

Für das Abmessen der Kalilösung dient ein gewöhnlicher Fingerhut, welcher damit gefüllt nahe 3 Gramm (45 Gran, 2,8 Kubikcentimeter) von der Kalilösung fafst.

Für die Milch und das Wasser läfst man sich bei einem Apotheker in ein gewöhnliches Becherglas 2 Unzen, sodann 5 Unzen Wasser abwiegen und bemerkt den Stand beider Mengen Flüssigkeit, indem man aufsen einen Streifen Papier anklebt.

Wenn die Suppe richtig bereitet ist, so ist sie süfs wie Milch und ein weiterer Zuckerzusatz ist unnöthig; sie besitzt die doppelte Concentration der Frauenmilch und kann, was bei Säuglingen nicht unwichtig ist, im Saugglase dargereicht werden. Wenn sie bis zum Sieden erhitzt worden ist, so behält sie ihre gute Beschaffenheit 24 Stunden lang; geschieht diefs nicht, so wird sie sauer und gerinnt wie die Milch; wird der Zusatz von Kali versäumt, so läfst sie in der Regel sich nicht zum Kochen erhitzen, ohne zu gerinnen. Bei Abwesenheit des Kali's wird die Suppe schwerverdaulich wie gewöhnlicher Milchbrei.

Die Bereitung der eben beschriebenen Suppe ist zunächst dadurch veranlafst worden, dafs einer meiner Enkel von seiner Mutter nicht ernährt werden konnte, und ein zweiter neben der Milch seiner Mutter noch einer concentrirteren Speise bedurfte; die Väter beider Kinder sind Aerzte, die ihre Wirkung wohl zu beurtheilen vermochten. Sie hat sich in meiner und noch in anderen hiesigen Familien, wo sie eingeführt wurde, als ein vortreffliches Nahrungsmittel bewährt, und ich selbst geniefse häufig diese Suppe; sie vertritt beim Kaffee die Stelle eines ziemlich guten Rahms (Sahne oder Obers).

Die Suppe hat einen schwachen Mehl- oder Malzgeschmack, an den sich die Kinder bald so gewöhnen, dafs sie diese Speise jeder anderen vorziehen. Ein hiesiger Arzt,

Herr Dr. Vogel, welcher eine ausgedehnte Kinderpraxis hat, versuchte diese Suppe in den Familien ärmerer Leute einzuführen; in der Regel hatte er bei diesen keinen Erfolg, weil der dicke Milchbrei beim Zusatz des Malzmehls seine Consistenz verlor und dünnflüssig wurde. Die Leute bildeten sich ein, dafs die Nahrhaftigkeit derselben mit der Dicke des Breies in Verbindung stehe und durch das Malz vermindert werde.

Ueber das Dreifach-Chlorallyl;

von *A. Oppenheim* *).

Das mit dem einfach-gebromten Brompropylen isomere Dreifach-Bromallyl liefert bei der Einwirkung von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung kein Allylen. Wurtz hat bereits bemerkt, dafs bei der letzteren Einwirkung eine Bromverbindung von der Formel $C_3H_4Br_2$ entsteht. Nach dem von ihm für diesen Körper gefundenen Siedepunkt (134⁰) scheint derselbe mit dem Zweifach-Bromallylen identisch zu sein, welches ich vor einiger Zeit beschrieben habe **).

Es schien mir wünschenswerth zu sein, das Dreifach-Chlorallyl darzustellen, um seine Reactionen mit denen des Dreifach-Bromallyls zu vergleichen.

Man erhält das Dreifach-Chlorallyl leicht, indem man das Jodallyl der Einwirkung eines Stromes von Chlorgas unterwirft. Um zu verhindern, dafs das bei dieser Einwirkung entstehende Chlorjod die Röhren verstopfe, überdeckt man zweckmäfsig das Jodallyl mit einer Schichte Wasser. Bald wird dieses Wasser in dem Grade mit Säure gesättigt, dafs

*) Bulletin de la société chimique de Paris 1864, II, 97.

**) Diese Annalen CXXXII, 126.

die entstandene Chlorverbindung oben aufschwimmt. Man unterbricht die Einwirkung, wenn dieser Körper eine gelblich-grüne Färbung angenommen hat, was von einer kleinen Menge aufgelösten Chlors herrührt. Er wird durch Waschen mit einer verdünnten Kalilösung farblos.

Man kann diese Chlorverbindung auch erhalten durch Digeriren des Jodallyls mit zweifach-chromsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, in der Art, dafs man das Verdampfende mittelst eines Liebig'schen Kühlers condensirt zurückfliefsen läfst.

Das Dreifach-Chlorallyl ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch dem des Chlorals ähnlich ist. Es erstarrt noch nicht bei — 10°. Sein specifisches Gewicht bei 0° ist = 1,41. Während der Siedepunkt des Dreifach-Bromallyls um 30° höher liegt als der der damit isomeren Verbindung, des Tribromhydrins des Glycerins, ist der Siedepunkt des Dreifach-Chlorallyls, welches bei 154 bis 157° überdestillirt, nahezu derselbe wie der des Trichlorhydrins. Da sich nun das Dreifach-Bromallyl von dem Tribromhydrin nur durch diese physikalische Eigenschaft unterscheidet, hat man Grund anzunehmen, dafs das Dreifach-Chlorallyl und das Trichlorhydrin identisch sind.

Die Zusammensetzung des Dreifach-Chlorallyls ergab sich:

	berechnet	gefunden
C_3	24,57	24,27
H_5	3,41	3,33
Cl_3	72,01	70,66.

Bei der Behandlung mit Kali oder mit Natriumäthylat giebt das Dreifach-Chlorallyl kein Allylen. Ich denke auf diese Reactionen in einer demnächstigen Mittheilung zurückzukommen.

Ausgegeben den 14. März 1865.

Druck von W. Keller in Giefsen.

Fig. 1.

r c r z a' o

Fig. 2.

r c o a'

Fig. 3.

001 $\bar{1}01$ $\bar{1}\bar{1}1$ $0\bar{1}1$ $\bar{1}00$ 100 $1\bar{1}\bar{1}$ $01\bar{1}$ $10\bar{1}$ $00\bar{1}$

Fig. 4.

r c a p

Fig. 5.

c a p b

Fig. 6.

P P ∞P ∞P (P∞) P' P'∞ P'

Lith. Anst. v. M. Singer, Lpz.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXXXIV.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1865.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND LVIII.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1865.

Inhaltsanzeige des CXXXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIV. Bandes erstes Heft.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Giefsen.

Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Oels der Lorbeeren;

von Dr. *Carl Blas.*

Das durch Destillation der reifen Beeren des Lorbeerbaums (*Laurus nobilis* L.) mit Wasser gewonnene ätherische Oel wurde bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften von Bonastre *), bezüglich der Zusammensetzung zuerst von R. Brandes **) untersucht, ohne dafs jedoch die von letzterem angestellten Analysen einen Aufschlufs über die wahre Zusammensetzung des Oels ergeben hätten. Erst in neuerer Zeit veröffentlichte J. H. Gladstone ***) in seiner werthvollen Untersuchung einer grofsen Anzahl ätherischer Oele auch seine Beobachtungen über das ätherische Lorbeeröl, woraus sich ergiebt, dafs dasselbe zum gröfseren Theil aus

*) L. Gmelin's Handb. der Chemie (4. Aufl.) VII, 343.

**) Daselbst VII, 344.

***) Chem. Soc. J. [2] II, 1; Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1863, S. 545.

einem bei 141° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentinöls, $C_{10}H_{16}$, besteht. Er fand aufserdem darin eine ölartige, bei 252° siedende Säure, welche nach ihren physikalischen Eigenschaften und der Zusammensetzung des Barytsalzes als *Nelkensäure*, $C_{10}H_{12}O_2$, erkannt wurde. Das Vorkommen der Nelkensäure ist bis jetzt nur in dem Gewürznelkenöl und neuerdings von Oeser *) in dem Pimentöl beobachtet worden, also lediglich in den ätherischen Oelen nahe verwandter tropischer Pflanzen. Da der Lorbeerbaum auch in den milderen Klimaten Europas gedeiht und eine zufällige Vermischung des käuflichen Lorbeeröls mit einem nelkensäurehaltigen Oele möglich war, so erschien es nicht ohne Interesse, die Beobachtung Gladstone's über das Vorhandensein der Nelkensäure im Lorbeeröl einer nochmaligen Prüfung zu unterwerfen.

Das Material zu dieser Untersuchung war durch Herrn Prof. Will von Herrn Zeise in Altona bezogen, dessen rühmlichst bekannte Fabrik selbst bereitete ätherische Oele von grofser Reinheit und unzweifelhafter Abstammung liefert. Das rohe Oel war von grünlichgelber Farbe, etwas dickflüssig und von einem an Lorbeeren und Terpentinöl erinnernden Geruch. Auf Papier verursachte es einen beim Liegen nicht ganz verschwindenden Fleck. Es reagirte schwach sauer und zeigte bei 15° das spec. Gew. 0,932.

Bei der Destillation stieg der Siedepunkt, wie auch Gladstone fand, langsam von 170° auf 250°; über die Hälfte des Oels ging unterhalb 200° über und der hierbei bleibende Rückstand war braungelb und dickflüssiger als das ursprüngliche Oel. Durch fractionirte Destillation und schliefsliche Rectification über Natrium gelang es, aus dem unter 200° übergegangenen Antheil einen Kohlenwasserstoff von

*) Diese Annalen CXXX, 277.

dem constanten Siedepunkt 164° und dem spec. Gew. 0,908 bei 15° zu erhalten. Derselbe roch dem Terpentinöl sehr ähnlich und zeigte ein Molecularrotationsvermögen bei 16° = — 23,35. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Terpentinöls, wie sie auch von Gladstone gefunden wurde.

1) 0,514 Grm. gaben 1,660 Kohlensäure und 0,545 Wasser.

2) 0,309 „ „ 0,998 „ „ 0,347 „

Es entspricht diefs :

	gefunden		berechnet
	1)	2)	$C_{10}H_{16}$
Kohlenstoff	87,93	88,02	88,23
Wasserstoff	11,67	12,37	11,77
	99,60	100,39	100,00.

Gladstone beobachtete für diesen Kohlenwasserstoff den Siedepunkt 171°, das spec. Gew. 0,8502 und das nur wenig abweichende Rotationsvermögen — 22°. Der Siedepunkt läfst keinen Zweifel, dafs das Moleculargewicht durch die Formel $C_{10}H_{16}$ ausgedrückt wird.

Der höher siedende Theil des rohen Oels, so wie die bei den verschiedenen Destillationen des vorstehend beschriebenen Kohlenwasserstoffs erhaltenen Rückstände wurden nun in gelinder Wärme mit verdünnter Kalilauge digerirt, wo sich nach einiger Zeit die emulsionartige Masse in ein oben aufschwimmendes gelbes Oel und in eine trübe wässerige Lösung trennte. Das mit der Pipette abgehobene Oel wurde nun, sammt dem durch Destillation der alkalischen Lösung gewonnenen, in ähnlicher Weise wie der flüchtigere Theil, der fractionirten Destillation und der Rectification über Natrium im Wasserstoffstom unterworfen. Das Resultat war eine nicht unbeträchtliche Menge eines ebenfalls entfernt nach Terpentinöl riechenden Kohlenwasserstoffs. Derselbe war völlig neutral, wasserhell, von dem constanten Siedepunkt 250°, dem spec. Gew. 0,925 bei 15° und dem links-

seitigen Rotationsvermögen — 7,227 bei 15°. Die Verbrennung mit Kupferoxyd führte zu nachstehenden Zahlen :

1) 0,390 Grm. gaben 1,243 Kohlensäure und 0,414 Wasser.
2) 0,290 „ „ 0,933 „ „ 0,308 „

Es entspricht diefs derselben procentischen Zusammensetzung, wie sie für den vorhergehenden Kohlenwasserstoff gefunden wurde, der höhere Siedepunkt deutet aber mit Bestimmtheit darauf hin, dafs das Moleculargewicht durch die Formel $C_{15}H_{24}$ ausgedrückt werden mufs.

	gefunden		berechnet
	1)	2)	$C_{15}H_{24}$
Kohlenstoff	86,85	87,68	88,23
Wasserstoff	11,79	11,75	11,77
	98,64	99,43	100,00.

Kohlenwasserstoffe von derselben Zusammensetzung und gleichem Siedepunkt (zwischen 249 und 260°) sind bis jetzt in mehreren anderen ätherischen Oelen, namentlich im Cubebenöl, Rosenholzöl, Calmusöl und Patchouliöl beobachtet worden. Das Rotationsvermögen entspricht am nächsten dem des Kohlenwasserstoffs aus Rosenholzöl, welches von Gladstone = — 11 gefunden wurde.

Die von den Kohlenwasserstoffen durch Destillation befreite alkalische Lösung war braun, in der Wärme klar und nach dem Erkalten milchig trübe; mehrmals beobachtete ich bei derselben, besonders beim Verdünnen, einen etwas an Gewürznelken oder Nelkensäure erinnernden Geruch, ohne dafs es mir indessen im Widerspruch mit Gladstone's Angabe gelang, Nelkensäure daraus abzuscheiden.

Beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure schied sich aus der alkalischen Flüssigkeit eine verhältnifsmäfsig geringe Menge einer grünlichgelben, flockigen Masse ab, die schon bei ganz gelindem Erwärmen schmolz und als Oelschichte abgenommen werden konnte. Dieselbe roch nicht

entfernt nach Nelkensäure, sie reagirte im geschmolzenen Zustande, nach Entfernung aller Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser, deutlich sauer, löste sich leicht in Weingeist und Aether, liefs sich aber weder durch Behandlung mit frisch geglühter Thierkohle, noch durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrom entfärben. Mit frisch gefälltem Bleioxyd digerirt entstand ein in Wasser unlösliches, aber in heifsem Weingeist lösliches Bleisalz, aus welchem, nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff, die freie Säure ebenfalls wieder in grün gefärbtem Zustande erhalten wurde. Aus dem Barytsalz gelang es mir indessen, die färbende Substanz (ein ölartiger Kohlenwasserstoff) zu entfernen und die Säure rein darzustellen. Durch Vermischen der in Weingeist gelösten Säure mit Barytwasser oder der weingeistigen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum entstand ein grünlicher Niederschlag, der in kaltem schwachem Alkohol unlöslich war und bei dem Waschen damit farblos wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus stärkerem siedendem Alkohol wurde das Barytsalz mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedene farb- und geruchlose Fettsäure wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet glänzende Schuppen, deren Schmelzpunkt bei 42° C. liegt. Sowohl die physikalischen Eigenschaften, die von denen der Nelkensäure sehr verschieden sind, als wie auch die Zusammensetzung der Säure, des Baryt- und Silbersalzes sind die der Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$.

0,385 Grm. der Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 1,014 Kohlensäure und 0,421 Wasser.

Es entspricht diefs :

	gefunden	berechnet $C_{12}H_{24}O_2$
Kohlenstoff	71,66	72,0
Wasserstoff	11,94	12,0
Sauerstoff	16,40	16,0
	100,00	100,0.

0,259 Grm. des Barytsalzes gaben 0,111 schwefelsauren Baryt, entsprechend in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet $C_{12}H_{23}BaO_2$
Baryum	25,13	25,68.

Das Silbersalz wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als weifser, voluminöser Niederschlag erhalten, der in Wasser und kaltem Weingeist unlöslich ist und sich bei 100° ohne Veränderung trocknen läfst.

1) 0,203 Grm. hinterliefsen im Schiffchen bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,071 Silber und gaben 0,349 Kohlensäure und 0,146 Wasser.

2) 0,191 Grm. gaben beim Glühen 0,067 Silber.

	gefunden		berechnet
	1)	2)	$C_{12}H_{23}AgO_2$
Kohlenstoff	46,79	—	47,17
Wasserstoff	7,88	—	7,43
Silber	34,97	35,07	35,01
Sauerstoff	10,36	—	10,39
	100,00		100,00.

Das Kalisalz der Säure ist in Weingeist und wenig Wasser leicht löslich und zerfällt mit viel Wasser in sich abscheidendes gallertartiges saures Salz.

Das von mir untersuchte ätherische Lorbeeröl enthält demnach, neben einem grünen Farbstoff :

		Siedep.	Spec. Gew.	Rotation
Einen Kohlenwasserstoff	$C_{10}H_{16}$	164°	0,908 bei 15°	—23,35 bei 16°
Einen zweiten „	$C_{15}H_{24}$	250°	0,925 „ „	— 7,227 „ 15°
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	Schmelzp. 42°.		

Nelkensäure war nicht aufzufinden und ich mufs es weiteren Untersuchungen mit ächten Proben des ätherischen Lorbeeröls anheimstellen, die Frage zu erledigen, ob es Sorten des Oels giebt, welche wirklich diese Säure enthalten.

Zur Metamorphose des Senföls;

von Dr. *C. Oeser.*

Die werthvolle Untersuchung von O. Mendius *), durch welche nachgewiesen wurde, dafs die Cyanverbindungen der Alkoholradicale, die sog. Nitrile, durch directe Aufnahme von Wasserstoff ohne gleichzeitigen Austritt oder Austausch irgend eines anderen Elements, entsprechend dem allgemeinen Ausdruck $C_nH_{2n-1}N + H_4 = C_nH_{2n+3}N$, in Aminbasen umgewandelt werden können, liefs es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dafs die Schwefelcyanverbindungen derselben Radicale, die zusammengesetzten Aether der Schwefelblausäure, bei analoger Behandlung ein analoges Verhalten zeigen und also in eine Aminbase übergehen würden, welche den gesammten Kohlenstoff der angewendeten Schwefelcyanverbindung enthält. Herr Prof. Will veranlafste mich zu einigen Versuchen in dieser Richtung, die insbesondere mit Senföl ein Interesse zu bieten schienen, welches — allgemein als Schwefelcyanallyl, $\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S_2$, betrachtet — doch in seinem Verhalten gegen Ammoniak, gegen fixe Alkalien und lösliche Schwefelmetalle eine so grofse Verschiedenheit gegenüber dem des Schwefelcyanäthyls z. B. zeigt, dafs ihm wohl eine Ausnahmsstellung unter den Schwefelcyanverbindungen der Alkoholradicale zugeschrieben werden mufs. Der Uebergang des Senföls durch directe Addition von Ammoniak in Thiosinnamin, dem man mit allem Grund die Formel $\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$ beilegt, die Umwandlung des Senföls in das ebenfalls der Harnstoffgruppe angehörige Sinapolin, $\left.\begin{matrix}CO\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, bei

---

*) Diese Annalen CXXI, 129.

dessen Bildung aller Schwefel des Senföls mit einem Theil des Kohlenstoffs als Schwefelkohlenstoff (oder als Schwefelwasserstoff und Kohlensäure) austritt, deuten anf eine viel gröfsere Beweglichkeit der Elemente der Schwefelcyangruppe des Senföls, als sie bei den normalen Schwefelcyanverbindungen der Alkoholradicale wahrgenommen wird, und es liegt darin sicher die Erklärung, dafs, wie die nachstehende Untersuchung nachweist, das Schwefelcyanallyl unter dem Einflufs von Wasserstoff im Entstehungsmoment ein Verhalten zeigt, welches von dem der Cyanverbindungen der Alkoholradicale wesentlich verschieden ist.

Von den von vornherein als die wahrscheinlichsten zu betrachtenden, durch die Gleichungen :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + H_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + H_6 = \left.\begin{matrix}C_4H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S + CO_2$$

ausgedrückten Umsetzungen des Senföls unter dem Einflufs von Zink und Säuren hat sich nur die letztere bewahrheitet, nach welcher also, ohne dafs eine directe Wasserstoffaddition stattfindet, das Senföl durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Allylamin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfällt.

Das zu meinen Versuchen dienende, mir von Herrn Prof. Will überlassene Oel war vorher durch fractionirte Destillation von einem Gehalt an Cyanallyl *) vollkommen befreit. Dasselbe wurde in weingeistiger Lösung in Berührung mit metallischem Zink und Salzsäure sich selbst überlassen. Es entwickelte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches neben Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auch Kohlen-

---

*) Vgl. diese Annalen CXXV, 257.

säure enthielt. Die nach mehrtägiger Einwirkung gebildete saure Lösung wurde zuerst durch Destillation von Weingeist und von Spuren nicht zersetzten Senföls befreit und dann die rückständige Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Kalilauge in einer kupfernen Blase mit gläserner Kühlvorrichtung der Destillation unterworfen, bis die übergehende Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr zeigte. Das mit Salzsäure stark angesäuerte Destillat lieferte beim Verdampfen zuerst luftbeständige Würfel von Salmiak und dann ein zerfliefsliches, in Nadeln krystallisirendes Salz. Letzteres wurde durch Behandlung mit starkem Alkohol möglichst von dem Salmiak getrennt und der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung mit concentrirter Kalilauge, der noch Stücke von festem Kalihydrat zugesetzt waren, destillirt. Als Destillat wurde eine flüssige, durchdringend riechende, organische Base erhalten, welche nach dem Entwässern mittelst festem Kalihydrat und mehrmalige Rectification einen constanten Siedepunkt zeigte. Aus den nachstehenden Analysen ergiebt sich, dafs diese Base das schon früher von Cahours und Hofmann*) durch Einwirkung von Kali auf cyansaures Allyl, jedoch gleichzeitig mit anderen Basen erhaltene *Allylamin*, $Є_3H_7N$, ist.

I.	0,1916 Grm.	gaben	0,4463	Kohlensäure	und	0,228 Wasser.
II.	0,3229 „	„	0,761	„	„	0,3803 „
III.	0,2137 „	„	0,4987	„	„	0,2453 „

Es entspricht diefs folgender procentischer Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	$Є_3H_7N$
Kohlenstoff	63,52	64,26	63,64	63,16
Wasserstoff	13,20	13,07	12,72	12,28
Stickstoff	—	—	—	24,56
				100,00.

*) Diese Annalen C, 356; auch Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1856, S. 587.

Die Formel des Propylamins C_3H_9N verlangt 61,0 pC. Kohlenstoff und 13,5 pC. Wasserstoff.

Beim Vermischen des salzsauren Salzes der Base in wässeriger Lösung mit Platinchlorid schied sich zuerst ein dunkel gefärbtes krystallinisches Platindoppelsalz ab, welches bei der Analyse, offenbar in Folge eines Gehalts an Ammoniak, einen zu hohen Platingehalt (42,8pC.) ergab. Aus der Mutterlauge schofs dann ein prachtvoll orangegelbes Salz in lamellär ausgebildeten monoklinometrischen, sehr zerbrechlichen Prismen an, deren Analyse zu nachstehender Zusammensetzung führte :

I. 0,152 Grm. gaben 0,0777 Kohlensäure und 0,0567 Wasser.
0,1841 „ „ 0,0669 Platin.
II. 0,1068 „ „ 0,0544 Kohlensäure und 0,0416 Wasser
0,1559 „ „ 0,057 Platin.
III. 0,0841 „ „ 0,0313 Platin.
IV. 0,088 „ „ 0,0325 Platin.

Es entspricht diefs :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	13,88	13,85	—	—
Wasserstoff	4,14	4,30	—	—
Platin	36,87	36,62	37,21	36,93.

Die Formel des Allylaminplatinchlorids, $C_3H_7N, HCl, PtCl_2$, verlangt :

			In 100 Theilen
3 At.	Kohlenstoff	36	13,68
8 „	Wasserstoff	8	3,05
1 „	Stickstoff	14	5,31
3 „	Chlor	106,5	40,46
1 „	Platin	98,7	37,50
		263,2	100,00.

Das Allylamin ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum von penetrant ammoniakalischem, entfernt lauchartigem Geruch, welcher Niefsen und Thränen der Augen hervorruft. Es schmeckt brennend scharf, siedet constant bei

58°, also um etwa 8° höher, als nach **Mendius'** Beobachtung das Propylamin (49°,7) und hat bei 15° das specifische Gewicht = 0,864. Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich unter Wärmeentwickelung in allen Verhältnissen mit Wasser, reagirt stark alkalisch und fällt Thonerde-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-, Kupferoxyd- und Silberoxydsalze; die beiden letzteren Oxyde sind in einem Ueberschufs der Base, wie im Ammoniak löslich. Das neutrale schwefelsaure Allylamin bildet luftbeständige federartige Krystallaggregate.

Beitrag zur analytischen Kenntnifs des Thalliums;

von *M. Hebberling.*

Obwohl in den werthvollen, das Thallium betreffenden Abhandlungen von **Crookes, Lamy, Kuhlmann** *) und neuerdings von G. **Werther** **) auch das analytische Verhalten dieses neuen Metalls schon in den Kreis der Beobachtungen gezogen worden ist, so wage ich es doch, meine in dieser Richtung gemachten Erfahrungen hiermit vorzulegen, da sie einerseits einiges Neue bieten, andererseits den schon vorhandenen Angaben zur Bestätigung dienen.

Das Material zu meinen Versuchen bestand in einer Quantität rohen Chlorthalliums, welches aus dem Flugstaub der in der chemischen Fabrik zu Ringkuhl bei Cassel verarbeiteten Schwefelkiese gewonnen war ***).

---

*) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1862, 176 ff. u. f. 1863, 245, 687.

**) J. pract. Chem. XCI, 385; XCII, 128, 351; Zeitschr. f. analyt. Chemie XXX, 1.

***) Ich verdanke dasselbe der Güte meines Freundes Dr. **Guckelberger**, des ausgezeichneten Dirigenten der obigen Fabrik. *Will.*

Aus diesem Präparat wurde, nach Entfernung eines nicht unbeträchtlichen Gehaltes an Gyps, arseniger Säure und Eisenoxyd, reines Chlorthallium durch wiederholtes Umkrystallisiren gewonnen und zur Darstellung der übrigen Thalliumsalze nach bekannten Methoden verwendet.

Einen Theil der mit aller Sorgfalt gereinigten Salze (schwefelsaures Thalliumoxydul und Chlorthallium) verwendete ich vorerst zu einer genauen Analyse und Bestimmung des Atomgewichtes des Metalls mit nachstehendem Resultat:

a. *Schwefelsaures Thalliumoxydul.*

I. 1,4195 Grm. Salz gaben 0,6534 schwefelsauren Baryt.
II. 1,1924 „ „ „ 0,5507 „ „
III. 0,856 „ „ „ 0,3957 „ „

b. *Chlorthallium.*

IV. 0,2984 Grm. Salz gaben 0,1791 Chlorsilber.
V. 0,5752 „ „ „ 0,3278 „

Es berechnen sich hieraus als Atomgewicht des Thalliums die nachstehenden Zahlen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Tl	204,3	204,0	204,1	203,8	203,5.

Diese Zahlen weichen nicht erheblicher von einander ab, als die einerseits von Lamy (203,5-204,7), andererseits von Werther durch Analyse des Jodthalliums erhaltenen (im Mittel einer Versuchsreihe 203,5; einer anderen 204,4).

Sauerstoffverbindungen des Thalliums sind bis jetzt nur zwei bekannt. Auch von den Chlorverbindungen existiren, strenge genommen, ebenfalls nur zwei, sofern das in der nachstehenden Zusammenstellung aufgenommene Thalliumsesquichlorid, Tl_2Cl_3, wie schon von Werther hervorgehoben worden ist, als eine Verbindung von Chlorür und Trichlorid in wechselnden Verhältnissen (und demnach gleichzeitig das Verhalten der Oxydul- und Trioxydsalze zeigend) zu betrachten ist.

Oxyde :	*Chloride :*
Thalliumoxydul TlO	Thalliumchlorür TlCl
	Thalliumsesquichlorid Tl_2Cl_3
Thalliumtrioxyd TlO_3	Thalliumtrichlorid $TlCl_3$.

Im Folgenden ist das Verhalten dieser verschiedenen Oxyde und Chloride gegen Reagentien, so weit ich dasselbe einer Prüfung unterzogen habe, näher beschrieben.

A. *Thalliumoxydul*, TlO.

Schwefelwasserstoff erzeugt in einer mit starken Säuren angesäuerten Lösung eines Thalliumoxydulsalzes keinen Niederschlag. Aus der Lösung des Oxyduls in Essigsäure oder Kohlensäure wird dagegen alles Thallium durch Schwefelwasserstoff als schwarzes, sich leicht zusammenballendes Schwefelmetall abgeschieden. In der neutralen Lösung des schwefelsauren Thalliumoxyduls und des Thalliumchlorürs bewirkt Schwefelwasserstoff eine theilweise Fällung; von dem erstgenannten Salz wird hierbei nach meinen Versuchen nahezu $^1/_3$ der angewendeten Menge (etwa 32 pC.) zersetzt. Es hatte die genauere Bestimmung dieser Menge defshalb nicht stattfinden können, weil das amorphe zusammengeballte Schwefelmetall sich trotz aller angewandten Vorsichtsmafsregeln rasch zersetzt.

Leitet man in eine kalte, nicht zu verdünnte und nur mit einer Spur von Schwefelsäure angesäuerte Lösung des schwefelsauren Thalliumoxyduls einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich alsbald schwarzes Schwefelthallium als krystallinische Modification ab. Je nach dem Gehalt der Lösung an freier Säure läfst sich mehr oder weniger von dieser noch nicht beobachteten Form des Schwefelthalliums ausfällen. Dasselbe bildet kleine, prachtvoll glänzende, schwarzblaue Blättchen, welche unter dem Mikroscop sich leicht als Tetraëder und dessen Zwillingsformen erkennen

lassen. Wascht man die ausgeschiedenen Krystallblättchen zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem, dann mit reinem Wasser und trocknet sie rasch im leeren Raum über Schwefelsäure, so behalten dieselben längere Zeit an der Luft ihren Glanz, ohne sich zu oxydiren. Die nachstehende Analyse zeigt, dafs dieses krystallinische Schwefelthallium, mit der Formel TlS, dem Oxydul entspricht.

1) 0,2842 Grm. gaben in Schwefelsäure gelöst und mit Jodkalium gefällt 0,4282 Jodthallium.

2) 0,2537 Grm. gaben 0,3739 Jodthallium.

3) 0,1887 Grm. gaben mit Platinchlorid gefällt 0,3504 Thalliumplatinchlorid.

4) 0,2728 Grm. gaben nach der Oxydation mittelst Salpetersäure 0,143 schwefelsauren Baryt.

5) 0,0873 Grm. gaben 0,0473 schwefelsauren Baryt.

Es entspricht diefs in 100 Theilen :

	1)	2)	3)	4)	5)	berechnet TlS
Thallium	92,82	92,43	92,61	—	—	92,77
Schwefel	—	—	—	7,2	7,4	7,23
						100,00.

In einer alkalisch reagirenden Lösung eines Thalliumoxydulsalzes entsteht durch Schwefelwasserstoff sogleich ein flockiger, schwarzbrauner, leicht sich absetzender Niederschlag von amorphem Schwefelthallium, welches sich bedeutend leichter oxydirt als die krystallinische Modification. Selbst beim Waschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser geht etwas davon in Lösung, so dafs die durchlaufende Flüssigkeit braun gefärbt erscheint. Erwärmt man das noch etwas feuchte amorphe Schwefelthallium im Wasserbad, so tritt bisweilen Verglimmen desselben ein. Das Schwefelthallium ist unlöslich in Schwefelammonium, in ätzenden und kohlensauren Alkalien, so wie in Cyankalium.

Gelbes Schwefelammonium bewirkt in einer Lösung von Chlorthallium oder in einer verdünnten Lösung von schwefel-

saurem Thalliumoxydul anfangs eine intensiv rothbraune Färbung; bei gröfserem Zusatz, so wie beim Kochen, bildet sich dann ein rothbrauner Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt und leicht durch das Filter geht. Allmälig geht die Farbe des Niederschlags aus Rothbraun in Braun und beim Kochen in Schwarz über.

Einfach-Schwefelkalium erzeugt sogleich eine Fällung von schwarzem amorphem Schwefelmetall. Von stärkeren Säuren wird das Schwefelthallium leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel gelöst; von Essigsäure wird es nur schwierig angegriffen.

Unterschwefligsaures Natron giebt in den Lösungen der Thalliumoxydulsalze, wenn sie nicht zu verdünnt sind, einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von unterschwefligsaurem Thalliumoxydul, welches sich leicht in siedendem Wasser löst und beim Erkalten wieder abscheidet. In einem Ueberschufs des unterschwefligsauren Natrons ist der Niederschlag in der Siedehitze ebenfalls löslich, wie Werther kürzlich gezeigt hat, unter Bildung des Doppelsalzes $3(NaO, S_2O_2) + 2(TlO, S_2O_2) + 10HO$.

Schwefligsaures Natron bewirkt keine Fällung.

Chlorwasserstoffsäure und lösliche *Chlormetalle* fällen aus den Lösungen der Thalliumoxydulsalze weifses, am Licht wie das Chlorsilber violett werdendes Chlorthallium. Aus heifsem Wasser scheidet sich dasselbe als krystallinisches Pulver ab, an dem sich unter dem Mikroscop die Würfelform erkennen läfst. Meine, von Crookes*) Angaben etwas abweichende Bestimmungen der Löslichkeit des Chlorthalliums bei verschiedenen Temperaturen ergaben nachstehende Zahlen:

38,532 Grm. Lösung bei 0° C. hinterliefsen 0,0707 Salz.
30,253 „ „ „ 0° „ „ 0,0630 „

*) Chem. News IX, 37.

63,405 Grm.	Lösung	bei	16° C.	hinterließen	0,1683	Salz.
63,183	„	„	16½° C.	„	0,1872	„
54,366	„	„	100° C.	„	0,8139	„

Es löst sich danach 1 Theil Chlorthallium in Wasser

von	0°	0°	16°	16½°	100°	
in	529	480	377	359	63 Th.	Hebberling
			283,4		52,5 „	Crookes.

In Salzsäure ist das Chlorthallium schwerer löslich als in reinem Wasser, sofern die wässerige Lösung durch Salzsäure gefällt wird. In höherer Temperatur schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten mit dieser Farbe krystallinisch erstarrt, nach kurzer Zeit aber wieder weifs wird; bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich in weifsen Dämpfen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in der Wärme in schwefelsaures Salz, Königswasser in Sesquichlorid.

Jodwasserstoffsäure und lösliche *Jodmetalle* erzeugen, wie schon bekannt, in selbst sehr verdünnten Lösungen der Thalliumoxydulsalze einen Niederschlag von Thalliumjodür, TlJ; dasselbe hat im Augenblick der Fällung eine orangegelbe Farbe, die aber schon nach wenigen Minuten, oder sogleich beim Kochen, rein gelb wird. Auch aus einer heifs gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten orangegelb ab, um bald in die gelbe Modification überzugehen. Für die Löslichkeit des Thalliumjodürs in Wasser und Weingeist fand ich die nachstehenden Zahlen, welche ich mit den inzwischen veröffentlichten Angaben von Werther und von Crookes zusammenstelle.

1)	75,4099	Grm.	Lösung	bei	16°	gaben	0,0068	Jodthallium.
2)	28,7967	„	„	„	16°	„	0,0025	„
3)	150,0219	„	„	„	17°	„	0,0125	„
4)	148,9018	„	„	„	17°	„	0,0123	„
5)	23,6492	„	„	„	100°	„	0,0263	„
6)	50,9162	„	„	„	100°	„	0,0721	„

Es löst sich danach ein Theil Jodthallium in Theilen Wasser bei den angegebenen Temperaturen :

	bei 16 bis 17°					bei 100°		
	1)	2)	3)	4)	Mittel	5)	6)	Mittel
Hebberling	11089	11517	12000	12100	11676	900	709	804

	bei 15°	bei 100°
Crookes	4450	842

	bei 13°	19,4°	20°	23,4°	45°
Werther	20000	14654	11954	10842-9110	5407.

98 procentiger Weingeist löst noch kleinere Mengen auf.

37,8709 Grm. Lösung von 19° gaben 0,0020 Jodthallium.

Diefs entspricht einem Verhältnifs von 1 : 18934. Nach Werther ist bei 85 procentigem Weingeist das Verhältnifs wie 1 : 56336.

Eine *neutrale* Lösung, welche in 1 CC. nur 0,0000105 schwefelsaures Thalliumoxydul enthält, giebt mit Jodkalium noch eine sichtbare Fällung; ist sie sauer, so tritt nur gelbe Färbung ein; bei alkalischer Reaction erfolgt weder eine Fällung, noch eine Färbung. Schwefelwasserstoff erzeugt bei dieser Verdünnung keine sichtbare Reaction. Obwohl das Thalliumplatinchlorid bei mittlerer Temperatur etwas schwerer löslich ist als das Thalliumjodür, so ist doch wegen der blafsgelben Farbe des Platinniederschlags die Reaction mit Jodkalium empfindlicher und zur Erkennung kleiner Mengen eines Thalliumoxydsalzes geeigneter. Ein Ueberschufs von Jodkalium erhöht die Löslichkeit des Thalliumjodürs in Wasser nicht, wie auch schon Lamy und Werther, im Widerspruch mit Crookes Angabe, gefunden haben.

Die nachstehenden Versuche, welche ich zur Prüfung der Genauigkeit der Bestimmung des Thalliums als Thalliumjodür angestellt habe und bei welchen zur Fällung eine steigende Menge von Jodkalium angewandt wurde, scheinen anzudeuten, dafs ein grofser Ueberschufs von Jodkalium die Löslichkeit des Thalliumjodürs eher verringert als vermehrt.

1) 0,6382 Grm. schwefelsaures Thalliumoxydul gaben mit 0,4204 Jodkalium (1 Aequivalent) gefällt 0,8305 Thalliumjodür.

2) 0,4879 Grm. gaben mit 0,6434 Jodkalium (2 Aeq.) 0,6343 Thalliumjodür.

3) 0,5524 Grm. gaben mit 1,4642 Jodkalium (etwa 4 Aeq.) 0,7241 Thalliumjodür.

Es entspricht diefs in 100 Theilen :

	gefunden			berechnet
	1)	2)	3)	TlO, SO_3
Thallium	79,9	79,93	80,73	80,95.

Bei einer Temperatur von 190^0 erleidet das Thalliumjodür ohne Gewichtsverlust eine Farbenänderung, ähnlich der des Quecksilberjodids. Es wird dabei sehr schön scharlachroth, schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer tiefrothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, deren rothe Farbe nach einigen Stunden in Gelb übergeht; bei noch stärkerem Erhitzen sublimirt es, indem sich unter theilweiser Zersetzung Joddämpfe entwickeln. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure oder Alkalien verändern das Thalliumjodür nicht. Verdünnte kochende Salpetersäure zersetzt es sogleich unter Abscheidung von Jod; concentrirte schon in der Kälte.

Bromwasserstoffsäure und lösliche *Brommetalle* fällen aus Thalliumoxydulsalzen weifses Thalliumbromür, welches in heifsem Wasser sich ziemlich leicht löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Das Thalliumbromür ist in Wasser schwerer löslich, als die entsprechende Chlorverbindung, sofern die gesättigte wässerige Lösung der letzteren durch Bromkalium gefällt wird. Gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie das Thalliumjodür.

Aetzende und *kohlensaure Alkalien* bewirken in Thalliumoxydulsalzen keine Fällung.

Phosphorsaures Natron erzeugt in den neutralen oder sauren Lösungen der Thalliumoxydulsalze keinen Niederschlag;

in alkalischen Lösungen entsteht eine weifse Ausscheidung von krystallinischem, aus büschelförmigen Nadeln bestehendem phosphorsaurem Thalliumoxydul.

Zweifach-borsaures Natron giebt auch in concentrirten Lösungen der Thalliumoxydulsalze keine Fällung.

Neutrales chromsaures Kali erzeugt einen hellgelben Niederschlag von neutralem chromsaurem Thalliumoxydul; *zweifach-chromsaures Kali* eine orangerothe Fällung von zweifach-chromsaurem Thalliumoxydul. Beide Niederschläge sind mit gelber Farbe im Wasser ziemlich leicht löslich. Salzsäure zersetzt dieselben unter Abscheidung von Chlorthallium; durch Schwefelsäure und besonders leicht durch Salpetersäure werden dieselben in der Siedehitze in schön rothes dreifach-chromsaures Salz verwandelt. Aus der Lösung in heifser Natronlauge scheidet sich beim Erkalten wieder die hellgelbe neutrale Verbindung ab.

Ferro- und *Ferrîdcyankalium* erzeugen in Thalliumoxydulsalzen keine Fällung.

Platinchlorid giebt in selbst sehr verdünnten Lösungen einen blafsgelben Niederschlag von Thalliumplatinchlorid $TlCl, PtCl_2$. Er setzt sich sehr schwer ab und geht leicht mit durch das Filter. In Wasser ist es sehr schwierig löslich. Meine Versuche ergaben folgende Resultate :

1) 203,1290 Grm. Lösung bei 16° C. hinterliefsen 0,0120 Salz.

2) 221,2090 „ „ „ 16° „ „ 0,014 „

Ein Theil Thalliumplatinchlorid erfordert demnach zur Lösung :

	Hebberling bei 16°		Crookes
	1)	2)	bei 15°
Wasser	16927	15800 Th.	15585 Th.

Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird es nicht verändert.

B. *Thalliumsesquichlorid,* Tl_2Cl_3 und *Thalliumtrichlorid,* $TlCl_3$.

Das Thalliumsesquichlorid (nach Werther's Versuchen wahrscheinlich eine Verbindung von Chlorür und Trichlorid in wechselnden Verhältnissen) wird durch Alkalien leicht in der Art zersetzt, dafs sich Thalliumtrioxyd als braunes Pulver ausscheidet, während Thalliumchlorür gelöst bleibt, entsprechend der Gleichung : $2\,Tl_2Cl_3 + 3\,KO = 3\,TlCl + TlO_3 + 3\,KCl$, wenn man das Sesquichlorid als bestimmte Verbindung betrachtet. Dasselbe zeigt im Allgemeinen die gemischten Reactionen des Chlorürs und Trichlorids oder die der Salze des Oxyduls und Trioxyds.

Schwefelwasserstoff bewirkt in der kalten neutralen Lösung des Sesquichlorids eine geringe mennigrothe Fällung, die sich schwer absetzt und allmälig rothbraun und schwarz wird. Stets findet sich im Filtrat noch Oxydulsalz. Kocht man diesen Niederschlag mit der Flüssigkeit, worin er entstanden ist, so verwandelt er sich in eine Abscheidung von reinem Schwefel.

Schwefelammonium erzeugt in den Lösungen des Sesqui- und Trichlorids in der Kälte einen rothbraunen Niederschlag, der sich nur schwer absetzt und leicht durchs Filter geht. Beim Kochen verwandelt er sich in schwares Schwefelthallium. Einfach-Schwefelkalium fällt sogleich schwarzes Schwefelmetall.

Beim Erhitzen von Thalliumsesquichlorid in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Entweichen von Schwefel und Salzsäure ebenfalls schwarzes Schwefelthallium.

Salzsäure bewirkt in nicht zu verdünnter Lösung des Thalliumsesquichlorids eine Abscheidung des letzteren, sofern dasselbe in salzsäurehaltigem Wasser schwerer löslich ist, als in reinem. Das von mir untersuchte Thalliumsesquichlorid löst sich in nachstehendem Verhältnifs in Wasser von 17°.

1) 26,9493 Grm. Lösung von 17° C. hinterliefs 0,0765 Salz.
2) 30,692 Grm. Lösung von 17° C. hinterliefs 0,090 Salz.

	1)	2)	
1 Theil Sesquichlorid löst sich in	351.	341	Theilen Wasser.

Die Lösungen des Trichlorids oder der entsprechenden Trioxydsalze werden durch Salzsäure nicht gefällt.

Jodkalium erzeugt in den Lösungen der beiden Chloride des Thalliums eine Anfangs wieder verschwindende Fällung; bei weiterem Zusatz bildet sich ein grüner Niederschlag, der sich beim Kochen unter Entwickelung von Jod wieder löst, indem dann gelbes Thalliumjodür herausfällt, entsprechend den Gleichungen :

$$Tl_2Cl_3 + 3\,KJ = 3\,KCl + 2\,TlJ + J.$$
$$TlCl_3 + 3\,KJ = 3\,KCl + TlJ + 2\,J.$$

Bromkalium bringt in den Lösungen des Sesquichlorids einen gelblich-weifsen Niederschlag von Thalliumbromür hervor, in der Flüssigkeit bleibt noch Thalliumtrichlorid, da diefs durch Bromkalium nicht zersetzt wird.

Aetzende und *kohlensaure Alkalien*, *Ammoniak*, *Baryt* und *Kalk* erzeugen in den Lösungen der beiden Chloride wie in den Salzen des Trioxyds einen braunen Niederschlag von Trioxydhydrat; bei Anwendung des Sesquichlorids bleibt hierbei Thalliumchlorür in Lösung, während aus dem Trichlorid oder den ihm entsprechenden Salzen, wenn sie frisch bereitet, der ganze Thalliumgehalt ausgefällt wird.

Phosphorsaures Natron giebt in beiden Chloriden einen hellgelben flockigen Niederschlag, der bald grünlich und beim Kochen braun wird. Bei Anwendung des Sesquichlorids bleibt hierbei Thallium in Lösung, das Trichlorid wird dagegen vollständig gefällt. Der Anfangs entstehende hellgelbe Niederschlag ist leicht löslich in Säuren und in Ammoniak; beim Kochen der ammoniakalischen Lösung fällt ein braunes Pulver nieder, welchem, wie auch dem ursprünglichen Niederschlag, durch heifses Wasser der ganze Gehalt an Phosphorsäure entzogen werden kann.

Saures borsaures Natron erzeugt einen braunen Niederschlag von Trioxyd.

Neutrales chromsaures Kali giebt bei Ueberschufs des Fällungsmittels einen braunen, bei Ueberschufs an Thalliumsalz einen hellgelben Niederschlag, der aber beim Kochen ebenfalls braun wird.

Beide Niederschläge verhalten sich gegen Säuren wie die Verbindungen des Thalliumoxyduls mit Chromsäure. *Zweifach-chromsaures Kali* giebt stets einen rothgelben, auch in der Siedehitze nicht veränderlichen Niederschlag.

Platinchlorid fällt Thalliumsesquichlorid nur theilweise, die Lösung enthält dann Trichlorid, welches letztere im frisch bereiteten Zustande durch Platinchlorid nicht gefällt wird. Auf Zusatz von schwefliger Säure oder eines anderen Reductionsmittels wird dagegen alles Thallium als Platindoppelsalz ausgefällt. Es scheint dieses Verhalten zur Trennung der Thalliumoxydul- und Trioxyd-Verbindungen sich zu eignen.

Ferro- und *Ferridcyankalium* bewirken eine gelblichgrüne, beim Kochen oder längerem Stehen sich dunkler grün färbende Fällung. In Säuren ist dieselbe leicht löslich; durch Ammoniak erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Trioxyd.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der neutralen Lösung beider Chloride neben Chlorsilber einen rothbraunen, nach Zusatz von Salpetersäure wieder verschwindenden Niederschlag.

Unterschwefligsaures Natron bewirkt in den neutralen Lösungen des Thalliumsesquichlorids eine Reduction zu Chlorür, ohne dafs sich dabei Schwefel ausscheidet und schweflige Säure entwickelt.

Ehe ich schliefse fühle ich mich gedrungen, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Will für die freundliche Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liefs, meinen herzlichsten Dank hiermit auszusprechen.

Ueber die künstliche Nachbildung des Sphens und des Perowskits;

von *P. Hautefeuille* *).

Läfst man bei einer oberhalb der beginnenden Rothglühhitze liegenden Temperatur einen Strom von Chlorwasserstoffsäure über die hauptsächlichsten Elemente der titanführenden Gänge : Titansäure, Flufsspath und Kieselsäure, streichen, so zersetzt diese Säure den Flufsspath unter Bildung von Chlorcalcium und von Fluorwasserstoffsäure, die sich der Chlorwasserstoffsäure beimischt und das Vermögen des ursprünglichen Gasstroms, Krystallisation einzuleiten, beträchtlich vermehrt. Die Titansäure kann dann nicht in Verbindung eingehen und krystallisirt in der Form des Anatas, des Brookits oder des Rutils. Ich will hier nicht auf die künstliche Nachbildung dieser Mineralien zurückkommen, sondern nur daran erinnern, dafs der Rutil das einzige unter ihnen ist, welches noch bei sehr hoher Temperatur beständig ist. Hat die Chlorwasserstoffsäure zur Krystallisation dieser drei Mineralspecies beigetragen, wobei die Entwickelung dieses Gases eine intermittirende sein konnte, so bleibt noch übrig, die Einwirkung des Chlorcalciums auf diese Mineralspecies zu untersuchen, wenn sie mit Kieselsäure gemengt sich in einem indifferenten Gase wie Stickstoff oder in reinem oder mit Chlorwasserstoffsäure gemischtem Wasserdampfe befinden. Da das Chlorcalcium auf die Titansäure und Kieselsäure erst bei sehr hoher Temperatur einwirkt, ist es unnöthig, Versuche mit Anatas und mit Brookit anzustellen. Bei dem Erhitzen von Rutil mit Chlorcalcium und Kieselsäure in einem indifferenten Gas ent-

*) Compt. rend. LIX, 698.

steht ein in den titanhaltigen Gängen sehr verbreitetes Mineral, der Sphen oder kieseltitansaurer Kalk; der Sphen wird durch die Einwirkung des Chlorcalciums, wenn man Wasserdampf hinzutreten läfst, zu Perowskit umgewandelt; und endlich werden bei Beimischung einer sehr grofsen Menge Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasserdampf der Sphen und der Perowskit zu Titansäure, die in der Form des Rutils krystallisirt ist, umgewandelt. Diese Umwandlungen beginnen und endigen bei dem Rutil, dem einzigen unter den Titan-Mineralien, welches bei einer hohen Temperatur in einer feuchten und sehr sauren Atmosphäre beständig ist. Die Darstellung des Sphens und des Perowskits aus krystallisirten Mineralien ist eine wichtige Thatsache; denn die Leichtigkeit, mit welcher der Rutil sich bildet, schliefst die amorphe Titansäure von der Theilnahme an den auf trockenem Weg in der Natur vor sich gehenden Reactionen aus.

Sphen. — Nach folgendem Verfahren stellte ich dieses Mineral dar. 3 Theile Kieselsäure und 4 Theile Titansäure werden in einen grofsen Platintiegel gebracht, welcher, nachdem er vollends mit geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt worden, mit seinem Deckel verschlossen wird. Der Platintiegel wird, vor der Berührung mit dem Brennmaterial durch einen irdenen Tiegel geschützt, rasch und etwa eine Stunde lang auf eine hohe Temperatur erhitzt. Das überschüssige Chlorcalcium und eine kleine Menge kieselsaurer Kalk lösen sich in mit Salzsäure angesäuertem Wasser, welches auf den hervorgebrachten Sphen keine Einwirkung hat. Welches auch die Dauer des Erhitzens und der Aggregationszustand der Kieselsäure und der Titansäure sein mag, das Chlorcalcium läfst bei Rothglühhitze auf diese beiden Säuren einwirkend immer Sphen-Krystalle entstehen; aber die Ausbildung der Krystalle wird durch alle die Umstände begünstigt, welche die Einwirkung des Chlorcalciums verlangsamen. Die Um-

stände, welche die Bildung und das Wachsen der Sphen-Krystalle begleiten, scheinen zu zeigen, dafs die Krystallisation nicht durch einfache Auflösung in der Gangart vor sich geht, sondern durch die Einwirkung des Chlortitans auf ein Kalksilicat. Wird Chlorcalcium mit Sphen auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt, so entstehen Chlortitan und kieselsaurer Kalk; ein Theil dieser beiden Körper tritt unter Wiederbildung von Sphen zu den gröfsten Krystallen, während ein anderer Theil dieser Einwirkung entgeht, Chlortitan sich verflüchtigt und kieselsaurer Kalk in der Gangart bleibt, in welcher man dann sehr viel Kieselsäure und Kalk findet. Ein Gemenge aus grob gepulvertem Rutil, Kieselsäure und Chlorcalcium nähert sich viel mehr als das vorhergehende dem Zusammenvorkommen, wie es die Natur zufällig bieten konnte, und giebt bei eintägigem Erhitzen eine schöne Krystallisation. Die Rutilstücke überdecken sich mit Sphen-Krystallen. Das ist der Sphen auf Rutil, wie er am St.-Gotthard gefunden wird. Bei diesem Versuch ersieht man, dafs das Wachsen der Krystalle auf der Einwirkung eines Kalksilicats auf das Chlortitan beruht, welches das Chlorcalcium langsam und stetig entstehen läfst, indem es den Rutil angreift.

Das specifische Gewicht des künstlich dargestellten Sphens ist = 3,45. Die am Gewöhnlichsten erhaltenen Krystalle sind schief-rhombische Prismen von 113,5°. Der mit unreiner Titansäure oder in einer reducirenden Atmosphäre dargestellte Sphen zeigt Zwillingsverwachsung wie der Greenovit. Die Zusammensetzung der künstlich dargestellten Krystalle entspricht, wie die der natürlich vorkommenden, der Formel SiO_2, TiO_2, CaO :

	gefunden		berechnet	
Kieselsäure	30,1	30,9	SiO_2	30,30
Titansäure	42,0	41,3	TiO_2	41,41
Kalk	27,9	27,8	CaO	28,29
	100,0	100,0		100,00.

Der Greenovit wurde nachgebildet durch Erhitzen des Gemenges von Titansäure und Kieselsäure mit Chlorcalcium und Chlormangan. Dieser Greenovit ist schwach rosenroth gefärbt; die Analyse zeigt, dafs darin das Manganoxydul isomorph den Kalk vertritt.

Das Titansesquioxyd kann die Titansäure für die künstliche Darstellung des Sphens ersetzen. Dieses Oxyd tritt, wenn es farblosen Sphen giebt, nicht in die Zusammensetzung dieses Minerals ein, ohne zuvor Sauerstoff aufzunehmen; aber wenn man die vollständige Oxydation dieses Oxyds verhindert, so ist der Sphen sehr schön amethyst-violett gefärbt.

Perowskit. — Bei Rothglühhitze zersetzt der Wasserdampf den mit Chlorcalcium in Berührung befindlichen Sphen rasch. Um die Darstellung des titansauren Kalks nach diesem Verfahren leicht auszuführen, bereitet man bei Rothglühhitze, in einer Platinschale, ein Gemenge von Titansäure, Kieselsäure und Chlorcalcium, und unterwirft es dann bei lebhafter Rothglühhitze der Einwirkung eines bei 50⁰ gesättigten Kohlensäure-Stromes, oder eines Stromes von Luft, welche in der Art mit Wasserdampf und Chlorwasserstoffsäure beladen wurde, dafs man sie durch eine mit bei 110⁰ siedender Salzsäure gefüllte Liebig'sche Kugelröhre streichen liefs. Durch wiederholte Behandlungen mit schwacher Salzsäure und mit wässerigem Kali lassen sich aus der Gangart kieselsäurefreie Krystalle ausscheiden, welche nach der Analyse die Zusammensetzung des Perowskits besitzen. Der der Zersetzung entgehende Sphen zeigt manchmal schwache Spuren von Angefressensein, aber niemals findet sich der titansaure Kalk auf ihm ansitzend.

Der auf Kosten des Sphens dargestellte titansaure Kalk bildet immer Krystalle von schwach bernsteingelber Farbe und ziemlich lebhaftem Fettglanz. Zahlreiche Messungen haben ergeben, dafs die Form dieser Krystalle einem Würfel

sehr nahe kommt. Die optische Untersuchung der Krystalle stellt fest, dafs, wie für die natürlich vorkommenden Krystalle, die Würfelform nur eine scheinbare ist. Parallel polarisirtes Licht wird bei seinem Durchgang durch diese Krystalle depolarisirt, welches auch die Stellung der Hauptschnitte der Krystalle und des Analysators sein möge.

Das specifische Gewicht des künstlich dargestellten Perowskits ist = 4. Die nach zwei verschiedenen Verfahren ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen :

	gefunden			berechnet	
Titansäure	60	59	59	TiO_2	59,42
Kalk	39	39	41	CaO	40,58
Verlust	1	2	—		100,00.
	100	100	100		

Die Zusammensetzung, das specifische Gewicht, die Krystallform und die optischen Eigenschaften stellen die Identität des durch Zersetzung des Sphens künstlich dargestellten titansauren Kalks und des, zuerst im Ural und dann wieder in der Nähe anderer Titan-Mineralien gefundenen Perowskits fest.

Ebelmen hat den Perowskit in der Art künstlich dargestellt, dafs er die bei dem Metamorphismus der Gesteine in der Natur statthabenden Vorgänge nachahmte : Die in einem Alkalisilicat bei hoher Temperatur gelöste Titansäure verbindet sich mit dem Kalk, welcher durch ein Stück Kalkstein geliefert wird, das sich fast ganz zu Perowskit umwandelt. Das eben von mir beschriebene Verfahren ist von dem Ebelmen'schen verschieden und hat vermuthlich eine nicht geringere Rolle bei dem Entstehen dieser Mineralspecies in der Natur gespielt; denn es ist hier der Wasserdampf, das bei vulkanischen Eruptionen am Reichlichsten und Gewöhnlichsten auftretende Gas, welches die Zersetzung des Sphens und die Krystallisation des titansauren Kalks bewirkt.

Der Einflufs der Gasatmosphäre auf die Bildung des Perowskits und des Sphens ist sehr geeignet, deutlich zu machen, welche wichtige Rolle die Gase bei der Krystallisation der Mineralien feurigen Ursprungs spielen mufsten.

Diese Untersuchungen wurden in dem Laboratorium der oberen Normalschule zu Paris ausgeführt.

Ueber die Bildung des Formamids aus ameisensauren und oxalsauren Salzen;

nach *Lorin* *).

Nach Lorin läfst sich Formamid auch in der Art erhalten, dafs man ein Gemenge gleicher Aequivalente von Chlorammonium und ameisensaurem Salz, namentlich ameisensaurem Natron, unter vorsichtigem Erhitzen destillirt. Die die Bildung dieser Verbindung begleitenden Erscheinungen sind dieselben, wie sie sich bei der Destillation des ameisensauren Ammoniaks zeigen **); es tritt auch dabei Entwicklung von Kohlenoxydgas auf. Bei der Destillation eines Gemenges von Chlorammonium und ameisensaurem Kalk mufs man stärker erhitzen, man erhält weniger Formamid und es entwickelt sich weniger Gas (das über Wasser aufgefangene Gas enthielt etwa 2 Vol. Kohlenoxyd auf 3 Vol. Wasserstoff, nebst Spuren von Kohlenwasserstoffen); es bilden sich auch Cyanwasserstoff und kohlensaures Ammoniak. — Formamid ist auch unter den Producten der vorsichtig ausgeführten Destillation des neutralen und des sauren oxalsauren Ammoniaks enthalten.

*) Compt. rend. LIX, 788.

**) Vgl. diese Annalen CXXXII, 255.

Ueber die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz;

von *Oscar Liebreich*,

Assistenten am Schlofslaboratorium zu Tübingen.

So ungemein grofs die Schwierigkeiten sind, die sich bei der chemischen Untersuchung der Nervensubstanz darbieten — wie es alle Forscher einstimmig zugestehen —, schien es doch eines neuen Versuches werth, eine Trennung wenigstens der einigermafsen näher beschriebenen Bestandtheile vorzunehmen, um Genaues über ihr quantitatives Vorkommen zu erfahren.

Wenn ich auch diese Absicht nicht erreicht habe, weil — wie ich später zeigen werde — sie zu erreichen unmöglich ist, so bin ich doch insofern zu einem Resultate gelangt, als ich nachzuweisen vermochte, dafs alle diejenigen Körper, die man als Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin u. s. w. und als phosphorhaltige Fette bezeichnete, primär nicht im Gehirn existiren. Vielmehr läfst sich ein Theil dieser Körper als reine Zersetzungsproducte eines im todten Gehirn primär vorkommenden Stoffes nachweisen, und ein anderer Theil als nicht hinreichend chemisch characterisirt aus der Reihe wirklich chemischer Individuen zurückweisen.

Es kann hier weder meine Absicht sein, eine historische Darstellung der bisherigen Untersuchungen zu geben, noch die Fehler der Methoden aufzuzählen und zu kritisiren, welche mir bei dem Bestreben, die von früheren Autoren als dem Hirn eigenthümlich beschriebenen Stoffe zu isoliren, aufgestofsen sind. Ich werde mich im Folgenden darauf beschränken, den einen von mir gefundenen Körper und seine nächsten Zersetzungsproducte zu beschreiben und zu erwähnen, in

welchem Zusammenhang diese zu den früher beschriebenen Stoffen stehen.

Die Methode, diesen primären Körper, welchen ich *Protagon* (von *πρωιαγον*) nennen will, darzustellen, ist folgende: Tödtet man ein Thier durch Durchschneidung der Carotiden und perjicirt so lange Wasser durch die Arterien, bis die aus den Venen ablaufende Flüssigkeit farblos wird, so erhält man, wenn auch nicht immer das ganze Gehirn, so doch einzelne Theile bis auf geringe Spuren diffundirten Blutfarbstoffes blutfrei. Das aus der Schädelhöhle herausgenommene Hirn, welches sich von seinen hydropisch gewordenen Hirnhäuten leicht befreien läfst, wird in einer Reibschale zu einem feinen Brei zerschnitten und zerrieben und die Masse mit Wasser und Aether in einer Flasche zusammengeschüttelt. Diese Mischung läfst man bei 0^0 Temperatur so lange stehen, bis sich die ätherische Schicht oben abgesetzt hat, wiederholt diese Procedur mehrere Male und entfernt so auf diese Weise durch den Aether einen grofsen Theil des Cholesterins, während die in Wasser leicht löslichen Bestandtheile ins Wasser übergehen. — Aufser dem Cholesterin befinden sich in der ätherischen Lösung nur noch geringe Spuren des später näher zu beschreibenden Protagons. Aether und Wasser werden möglichst abfiltrirt und die auf dem Filter bleibende Masse in Spiritus von 85 pC. bei 45^0 C. im Wasserbad behandelt und durch ein Wasserbadfilter filtrirt; diese Lösung bringt man wieder auf eine Temperatur von 0^0; es scheidet sich dann ein reichlicher flockiger Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Aether so lange gewaschen wird, bis sich im Filtrat kein Cholesterin mehr nachweisen läfst. Die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Masse wird mit wenig Wasser befeuchtet und in Spiritus bei 45^0 C. gelöst. Läfst man diese Lösung nach nochmaliger Filtration in einem relativ grofsen Wasserbade

allmälig auf die mittlere Tagestemperatur abkühlen, so findet sich die Flüssigkeit durchsetzt von gleichartig mikroscopischen Krystallen, die je nach der Menge des angewandten Spiritus ein verschiedenes Ansehen haben.

Aus nicht zu concentrirten und nicht zu verdünnten Lösungen sieht man radiär gestellte feine Nadeln herauskrystallisiren. In der zu concentrirten Lösung sind die Nadeln gebogen und unregelmäfsig, in verdünnten Lösungen erscheinen sie als morgensternartige Krystalle. Man kann diese Krystalle abfiltriren und zur Reinigung beliebig oft umkrystallisiren.

Das auf diese Art erhaltene *Protagon* läfst sich noch auf einem andern Wege darstellen, auf welchem ich es zuerst erhielt, als ich die Hirnsubstanz, in der Absicht aus der ätherischen Lösung die von früheren Autoren angegebenen Substanzen zu gewinnen, mit Wasser und Aether bei gewöhnlicher Tagestemperatur stehen liefs. — Das Protagon, welches in Aether schwer löslich ist, löst sich nämlich mit Leichtigkeit in seinen Zersetzungsproducten auf; so erhält man nach einiger Zeit in der ätherischen Lösung neben fetten Säuren, die durch Zersetzung entstanden sind, eine reichliche Menge Protagon. Von diesen fetten Säuren läfst sich jener Körper trennen, indem man die bei 29° C. abgehobene und filtrirte ätherische Lösung auf eine niedrige Temperatur bringt. Es scheidet sich dann das Protagon als weifser Niederschlag ab, der wiederum auf ein Filter gebracht und zur Entfernung des Cholesterins mit Aether gewaschen wird. Die Krystallisation des auf diese Art gewonnenen Protagons geschieht auf die schon angegebene Weise.

Mit Hülfe dieser beiden Darstellungsmethoden habe ich den mehrfach umkrystallisirten Körper aus den Gehirnen von Menschen und verschiedenen Thieren dargestellt und gebe im Folgenden die Analyse des Protagons :

1) 0,1965 Grm. gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoff- und Luftstrom bei vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt 0,4815 Kohlensäure und 0,207 Wasser.

2) 0,1565 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,3815 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

3) 0,1195 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,291 Kohlensäure und 0,1255 Wasser.

4) 0,134 Grm. gaben 0,3285 Kohlensäure und 0,153 Wasser.

5) 0,1915 Grm. gaben 0,468 Kohlensäure und 0,195 Wasser.

6) 0,185 Grm. gaben 0,4556 Kohlensäure und 0,1945 Wasser.

7) 0,1707 Grm. gaben 0,414 Kohlensäure und 0,1785 Wasser.

8) 0,1735 Grm. gaben 0,4282 Kohlensäure und 0,186 Wasser.

9) 0,1286 Grm. gaben 0,3177 Kohlensäure und 0,1386 Wasser.

10) 0,2925 Grm. gaben mit Natron-Kalk verbrannt 0,0555 Platin.

11) 0,233 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,0475 Platin.

12) 0,256 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,0515 Platin.

13) 0,6205 Grm. mit kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt gaben 0,024 pyrophosphorsaure Magnesia.

14) 0,5715 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,023 pyrophosphorsaure Magnesia.

15) 0,4445 Grm. ebenso verbrannt gaben 0,024 pyrophosphorsaure Magnesia *).

Hieraus berechnet sich die Formel : $Є_{116}H_{241}N_4Θ_{22}P$. Mit der Berechnung vergleichen sich die erhaltenen Resultate auf folgende Weise :

berechnet		gefunden						
		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
$Є_{116}$	67,21	66,8	66,5	66,5	66,9	66,7	67,2	66,2
H_{241}	11,59	11,7	11,5	11,7	12,6	11,1	11,7	11,6
N_4	2,7	—	—	—	—	—	—	—
P	1,5	—	—	—	—	—	—	—
$Θ_{22}$	17,0	—	—	—	—	—	—	—

*) Die Analysen Nr. 1), 2), 3), 4), 11), 15) sind von Protagon aus Menschengehirn, Nr. 5), 6), 7), 10) von Ochsengehirn, die übrigen von Protagon aus Hunde- und Pferdegehirn, zum Theil gemischt, ausgeführt.

	berechnet	gefunden							
		8)	9)	10)	11)	12)	13)	14)	15)
C_{116}	67,21	66,5	67,4	—	—	—	—	—	—
H_{241}	11,59	11,9	11,9	—	—	—	—	—	—
N_4	2,7	—	—	2,68	2,88	2,85	—	—	—
P	1,5	—	—	—	—	—	1,1	1,1	1,5
O_{22}	17,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Eigenschaften des Protagons.

Das Protagon stellt aus Alkohol krystallisirt, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, ein leichtes, flockiges Pulver dar. Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Masse nimmt, bevor sie ganz wasserfrei wird, ein wachsartiges Ansehen an; in kaltem Aether und kaltem Alkohol ist die Substanz schwer löslich, in warmem Alkohol und Aether leichter. Das Protagon löst sich in absolutem Alkohol in höherer Temperatur als 55° C. nicht ohne Zersetzung auf und man sieht dann in der Flüssigkeit ölige Tropfen, die auf eine eingreifende Zersetzung hindeuten, und diese Lösung, so langsam man sie auch erkalten läfst, zeigt neben den ursprünglichen Krystallen rundliche Kugeln.

Behandelt man das reine Protagon mit Wasser, so quillt es ungemein stark auf und stellt eine undurchsichtige kleisterartige Masse dar. Verdünnt man mit mehr Wasser, so erhält man eine zwar klare aber doch opalisirende Lösung. Mit concentrirten Lösungen der Salze, wie Chlorcalcium, Chlornatrium u. s. w., gekocht tritt eine Coagulation ein. Die in der Flüssigkeit herumschwimmenden Flocken von Protagon lassen sich abfiltriren, so dafs in dem Filtrat kein Protagon mehr nachgewiesen werden kann. Das Coagulum besteht aus keiner chemischen Verbindung, da sich auf dem Filter die Salze wieder auswaschen lassen und das Protagon in dem Mafse aufquillt, als die Salze ausgewaschen werden. Jedoch ist es schwierig, auf diese Weise es wieder vollständig rein

zu erhalten, weil die Substanz, je mehr sie ausgewaschen wird, sich löst und somit durchs Filter geht. — In Eisessig löst sich das Protagon zu einer klaren Flüssigkeit, die beim langsamen Erkalten sehr ähnliche Krystalle wie aus der alkoholischen Lösung zeigt.

Schon unter 100° zersetzt es sich und zwar geht die Zersetzung um so schneller vor sich, je wasserfreier die Substanz ist, die man der höheren Temperatur aussetzt. Das mit Wasser aufgekochte und gequollene Protagon läfst sich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure so trocknen, dafs aus der in Alkohol gelösten Masse alles vollständig und unzersetzt herauskystallisirt. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt die Substanz unter Bräunung und hinterläfst eine, der zurückbleibenden Phosphorsäure wegen schwer zu verbrennende, befeuchtet sauer reagirende Kohle. Wahrscheinlich ist es, dafs auch schon bei einer Temperatur von 75 bis 80° C. eine allmälige Zersetzung eintritt. Die flockige Masse wird weich und läfst sich zusammenkneten.

Am Wichtigsten und Bedeutsamsten sowohl für die Erklärung der durch frühere Untersuchungen erhaltenen Körper, als auch zur Erkennung des Protagons sind aber die Zersetzungen, welche man erhält, wenn man die Substanz mit concentrirtem Barytwasser 24 Stunden hindurch kocht. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure ausgefällt; filtrirt man, so erhält man einen Theil der Zersetzungsproducte im wässerigen Filtrat. Diese bestehen aus *Glycerinphosphorsäure* gebunden an Baryt und aus einer Base, der ich, als bisher noch nicht bekannt, den Namen *Neurin* beilege. Ich habe die Glycerinphosphorsäure an Kalk und Baryt gebunden erhalten. Concentrirt man nämlich bei mäfsiger Temperatur auf dem Wasserbade die gesammte wässerige Lösung und fällt mit Bleiessig, behandelt dann den abfiltrirten Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefel-

wasserstoff, so erhält man eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die mit kohlensaurem Kalk gesättigt wird und aus der nach dem Abfiltriren sich in der heifsen und eingeengten Lösung die characteristischen Krystallblättchen von glycerinphosphorsaurem Kalk abscheiden. Das Barytsalz der Glycerinphosphorsäure läfst sich so erhalten, dafs man die wässerige Lösung des mit Baryt behandelten Protagons bei mäfsiger Wärme und zuletzt unter der Luftpumpe einengt und den sich etwa ausscheidenden kohlensauren und phosphorsauren Baryt abfiltrirt. Man erhält so eine durchsichtige, klare, glasartige, stark hygroscopische Masse. Diese wird mit absolutem Alkohol so lange extrahirt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt; es bleibt dann der glycerinphosphorsaure Baryt als ein weifses, leicht in Wasser lösliches Pulver zurück.

In der wässerigen Lösung sowohl des glycerinphosphorsauren Baryts, als des glycerinphosphorsauren Kalks, liefs sich die Phosphorsäure in der *wässerigen* Lösung durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen, sondern konnte erst nach dem Veraschen der Salze erkannt werden. — Beim Erhitzen mit saurem schwefelsaurem Natron gaben diese den ungemein characteristischen Geruch nach *Acroleïn*. Ich glaube, dafs diese Reactionen für den Nachweis der Glycerinphosphorsäure genügen dürften.

Zur Darstellung des *Neurins* kann man auf folgende Weise verfahren. Die Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des glycerinphosphorsauren Bleies abfiltrirt wurde, wird vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, das Filtrat unter Zusatz von Oxalsäure zur Trockne gebracht, um die Essigsäure zu entfernen, und die Oxalsäure wird durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt aus dem in Wasser aufgelösten Rückstande fortgeschafft. Das Filtrat stellt eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit dar, die unter genauer Neutrali-

sation mit Chlorwasserstoff bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann mit Platinchlorid versetzt wird. — Beim Uebergiefsen mit absolutem Alkohol erhält man einen hell- bis orangegelben Niederschlag, der abfiltrirt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Auf diese Weise erhält man *Neurin-Platinchlorid.* Auch aus der alkoholischen Lösung, die bei der Darstellung des glycerinphosphorsauren Baryts gewonnen wurde, erhält man diesen Niederschlag durch Einengen der stark alkalisch reagirenden alkoholischen Lösung bis zur Syrupconsistenz und durch Behandeln derselben wie ich es vorher beschrieben. Der mit Alkohol gefällte Niederschlag besteht aus kleinen mikroscopischen Nadeln; aus Wasser krystallisirt das Neurin-Platinchlorid in sechsseitigen, übereinander geschobenen Tafeln, ähnlich dem salpetersauren Harnstoff. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung ebenso wie die Chlor-, Platin- und Stickstoffbestimmung wurde jedesmal von Präparaten gemacht, die auf verschiedene Weise dargestellt waren. Obgleich ich nur die nachfolgende Analyse vorläufig besitze, so führe ich sie doch an, weil die Uebereinstimmung des Procentgehaltes für die Genauigkeit der Analyse und die Reinheit der Substanz zu sprechen scheint.

1) 0,3056 Grm. gaben nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoff- und Luftstrom bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt 0,2498 Kohlensäure und 0,1644 Wasser.

2) 0,368 Grm. gaben mit Natronkalk verbrannt 0,1128 Platin.

3) 0,1662 Grm. hinterliefsen beim Verbrennen 0,0553 Platin.

4) 0,2240 Grm. gaben mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt 0,321 Chlorsilber.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_5H_{14}NCl_3Pt$. Die Vergleichung der gefundenen und berechneten Werthe ergiebt:

	berechnet	gefunden
C_5	20,44	19,7
H_{14}	4,77	5,2
N	4,78	4,4
Cl_3	36,29	35,4
Pt	33,71	33,9.

Scheidet man aus Neurin-Platinchlorid das Platin durch Schwefelwasserstoff aus, so krystallisirt das salzsaure Neurin in feinen seideglänzenden, ungemein hygroscopischen Nadeln. Leitet man in die alkoholische Lösung des Neurins Kohlensäure, so bildet sich eine Trübung, wahrscheinlich von schwerer löslichem kohlensaurem Salz; jedoch bleibt die Flüssigkeit immer alkalisch reagirend. Dieser Umstand dürfte erklären, warum in der Wasserlösung des etwas zersetzten Gehirns durch Einleiten von Kohlensäure keine neutrale Reaction zu erzielen war. — Versetzt man die alkoholische Lösung des Neurins mit Schwefelsäure, so entsteht anfänglich ein Niederschlag, der sich jedoch im Ueberschufs löst. Hieraus dürfte man schliefsen, dafs das einfach-schwefelsaure Neurin in Alkohol schwerer löslich sei, als das saure schwefelsaure Salz.

Ein anderer Theil der Zersetzungsproducte des Protagons bleibt mit dem kohlensauren Baryt nach dem Abfiltriren zurück. Es sind diefs an Baryt gebundene *fette Säuren.* Zu ihrer Trennung wurde folgendermafsen verfahren. Der gesammte Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dann in eine Flasche mit Aether zusammengebracht. Die ätherische Lösung, in der sich die fetten Säuren befinden, wird verdunstet und der in Alkohol gelöste Rückstand mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt. Die getrockneten Bleiseifen werden mit Aether wiederholt behandelt; ein in Aether unlösliches Bleisalz bleibt zurück, welches in Alkohol gelöst und mit kohlensaurem Natron behandelt wurde, um so die Natronseife zu gewinnen. Diese in Alkohol gelöst wurde mit Chlorbaryum fractionirt gefällt. Die zweite und dritte Fällung ergab folgende Werthe des Barytgehaltes :

1) 0,2540 Grm. gaben 0,0825 schwefelsauren Baryt, also 19,08 pC. Baryum.

2) 0,331 Grm. gaben 0,1055 schwefelsauren Baryt, also 18,7 pC. Baryum.

Die Säure der Fällung 1) wurde abgeschieden und zeigte bei 57,5° ihren Schmelzpunkt, die der Fällung 2) bei 52°5.

Es sprechen diese Analysen dafür, dafs die Stearinsäure (für diese mufs man wohl nach dem Barytgehalt und Schmelzpunkt die Säure des analysirten Salzes halten) nicht vollkommen rein war, und zwar scheint die Verunreinigung, wie sich aus dem Barytgehalt der zweiten Fällung ergiebt, nicht eine Verunreinigung von Palmitinsäure zu sein, sondern von einer Säure, deren Bleisalz in Aether löslich ist und deren nähere Untersuchung ich mir vorbehalten mufs. Keinesfalls ist sie Oelsäure, denn die Säure, welche nach der von Gottlieb für die Oelsäure beschriebenen Methode aus dem Barytsalz gewonnen wurde, stellte eine weifse gelatinartig vibrirende Masse dar, die aus Alkohol und Aether in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte. Bei ihrer in höherer Temperatur erfolgenden Zersetzung verwandelt sie sich in flüssige Säuren. Eine Verunreinigung dieser Säure durch unzersetzt gebliebenes Protagon konnte ausgeschlossen werden, da weder Stickstoff noch Phosphor in ihr nachzuweisen war.

Die Zersetzung des Protagons mit Salzsäure wurde von mir vorläufig nur einer kurzen Untersuchung unterworfen. — Kocht man es mit ganz verdünnter Salzsäure im Dunkeln, etwa 12 Stunden, so scheiden sich in einer leicht gelblich gefärbten Flüssigkeit weifse Flocken aus. Werden diese abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit opalisirend durchs Filter geht, so erhält man auf demselben eine dem aufgequollenen Protagon ähnliche, aber bedeutend durchscheinendere Masse zurück, die in Alkohol gelöst und langsam krystallisirt dem Protagon ähnliche Nadeln absetzt. Die alkoholische Lösung zeigt das merkwürdige Verhalten, dem directen Sonnenlicht ausgesetzt sich unter röthlicher Färbung und Abscheidung eines braunrothen Pulvers zu zersetzen. Die eben erwähnten Krystalle enthalten keinen Phosphor.

Bei Einwirkung schon mäfsig concentrirter Salzsäure findet eine eingreifende Zersetzung in schmierige Massen statt.

Aus den angeführten Untersuchungen ergiebt sich, dafs das Protagon einen so complicirten Bau besitzt wie wenige der bisher untersuchten Stoffe, und man kann um so weniger über seine Constitution ein Urtheil fällen, als die gleichzeitige Entstehung der Glycerinphosphorsäure, des Neurins und fetter Säuren keine Analogie mit bereits bekannten Zersetzungsweisen anderer Stoffe bietet; besonders müfste auch erst die Constitution des Neurins bestimmt werden.

Obgleich ich über das Vorkommen des Protagons im thierischen und pflanzlichen Organismus keine Untersuchungen angestellt habe, so läfst sich doch mit Sicherheit schliefsen, dafs es ein im Organismus überhaupt verbreiteter Körper ist. Ueberall dort, wo von früheren Autoren Glycerinphosphorsäure, Oleophosphorsäure, Cerebrin u. s. w., überhaupt die sogenannten „räthselhaften phosphorhaltigen Fette" erwähnt sind, scheint das Protagon im Spiele zu sein, also im Dotter der Eier, Eiter, Sperma u. s. w. Hierzu kommt die von Virchow beobachtete mikroscopische Formenbildung, der er den Namen Myelin beilegt. Das reine Protagon allein mit Wasser befeuchtet giebt, ehe es sich vollständig gelöst, schon Andeutungen von den Myelinformen. Die Reichhaltigkeit dieser Formen erklärt sich aber durch die Lösung des Protagons in seinen Zersetzungsproducten, die in Wasser unlöslich sich als ölige Tropfen stark lichtbrechend scharf abgrenzen und deren Quellungsvermögen durch das in sich aufgenommene Protagon zu den wunderbaren Figuren Veranlassung giebt. Bei durch Fäulnifs zersetzten oder bei stark erhitzten Massen wird das Protagon, da wo es vorhanden, sich mikroscopisch durch die Myelinformen nachweisen lassen.

Ob die Zersetzungsproducte, welche die Myelinformen veranlassen, als Umsetzung des Stoffwechsels vorkommen, ist eine Frage, die einer näheren und bei der Zersetzlichkeit des Protagons ungemein sorgfältigen Untersuchung bedarf. Die mikrochemische Reaction konnte überhaupt bei einem so complicirten Gemisch, wie es das Protagon mit seinen Zersetzungsproducten darstellt, keinen Aufschlufs geben, und ich glaube es bedarf keiner eingehenden Widerlegung der Behauptung Beneke's*), dafs das Myelin als eine gallensaure Verbindung aufzufassen sei. Die Vermuthung Schlofsberger's, dafs die Cerebrinsäure Fremy's als phosphorfreie Substanz $C_{54}H_{50}NO_{12}$ der Glycocholsäure $C_{52}H_{43}NO_{12}$ sich nähere, und der Nachweis der Pettenkofer'schen Reaction sollten zur Stütze dieser Behauptung dienen. — Derartige Vermuthungen konnten weder Ausgangspunkte zur Untersuchung bieten, noch jetzt eine eingehende Besprechung nöthig machen.

Was die Körper betrifft, welche frühere Autoren im Gehirne aufgefunden haben, so läfst sich schon aus ihrer Darstellung der Schlufs ziehen, dafs man nur Zersetzungsproducte erhalten konnte. Fremy's**) ätherisches Product war durch das vorhergehende Behandeln mit absolutem Alkohol und das starke Einengen der ätherischen Lösung eine durchaus zersetzte Masse, abgesehen davon, dafs das Gehirn vielleicht selbst schon in Zersetzung begriffen war. — Die Cerebrinsäure, die sich aus der alkoholischen Lösung als Barytsalz ausscheiden liefs, kann nur ein Gemisch der bei der Zersetzung entstandenen fetten Säuren mit dem beim Erkalten des Alkohols mit niederfallenden Protagon sein. Die Angabe über desselben Autors Oleophosphorsäure, deren

---

*) Beneke, Studien; Giefsen 1862.

**) Diese Annalen XL, 69.

Existenz schon wegen des Mangels eines sicheren Nachweises von der Hand zu weisen war, läfst sich leicht erklären, wenn man Kenntnifs davon hat, wie leicht das Protagon in Gegenwart fremder Körper Zersetzungen eingeht.

Die ätherische Lösung, welche ich durch Zusammenbringen des Gehirns mit Aether und Wasser gewonnen hatte, reagirte anfänglich neutral, beim längeren Stehen jedoch, besonders an der Sonne, wurde sie unter Bräunung stark sauer. Immer liefs sich jedoch aus diesen ätherischen Lösungen durch Anwendung niederer Temperaturen das Protagon in fast vollständiger Reinheit niederschlagen. In einer Lösung, aus welcher bei einer bestimmten Temperatur das Protagon vollständig niedergeschlagen ist, lassen sich durch gröfsere Concentration oder durch Anwendung noch höherer Kältegrade immer noch neue Portionen Protagon gewinnen. Man erhält so eine Lösung, die neben wenig Protagon reichlich Cholesterin und Zersetzungsproducte enthält, aber immer noch so viel Protagon, dafs sich durch Befeuchten der von Aether befreiten Lösung ein Aufquellen mit Wasser zu erkennen giebt. Fremy glaubte durch Neutralisation dieser sauer reagirenden Flüssigkeit die Chlorphosphorsäure gewinnen zu können. Selbst wenn es möglich wäre, auf diese Weise das Salz einer mit Oelsäure gepaarten Phosphorsäure zu erhalten, geht doch aus dem allmäligen Sauerwerden der ätherischen Lösung hervor, dafs die Säure nicht ursprünglich vorhanden war, und mit Wahrscheinlichkeit, dafs der Phosphorgehalt entweder von unzersetzt gebliebenem Protagon herrührt, oder von salzartigen Verbindungen, die die Glycerinphosphorsäure oder freie Phosphorsäure mit Neurin bildet.

Jedenfalls läfst sich aus den zahlreichen Zersetzungen des Protagons ersehen, dafs eine ungemein reiche Combination von Verbindungen hierdurch eintreten kann. Die zersetzte

eingeengte ätherische Lösung mit Wasser behandelt zeigt mit Chlorammonium, Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia versetzt freie Phosphorsäure an. Aufserdem befindet sich in der Wasserlösung eine das salpetersaure Silberoxyd mit Leichtigkeit reducirende Substanz.

Die früheren Untersuchungen gingen eigentlich darauf hinaus, aus diesem ungemein complicirten Gemenge, in dem nach früheren Methoden der Darstellung sogar noch Theile der in Wasser löslichen Substanzen des Gehirns vorhanden waren, die einzelnen Körper zu isoliren. — So schwierig diese Untersuchung an und für sich ist, so glaube ich doch, dafs sich diese nach den Erfahrungen, die ich über das Protagon mitgetheilt, vereinfachen dürfte und im Wesentlichen bei der freiwilligen Zersetzung des Protagons sich diejenigen Körper bilden, die ich bei der Behandlung mit Baryt erhalten habe. Diese können natürlich wieder anderweitige Zersetzungen, wie es bei der Glycerinphosphorsäure bekannt ist, eingehen.

Ueber die Entstehung des Cerebrins von W. Müller*) läfst sich a priori nicht so bestimmt urtheilen; diese in runden Kugeln erscheinende, nicht krystallisirte Substanz soll phosphorfrei sein; er läfst es unentschieden, in welcher Verbindung der Phosphor im Gehirn vorkomme. Nach einer Angabe des Herrn Dr. Otto auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Giefsen im Jahr 1864 ist das Cerebrin im Limpricht'schen Laboratorium nicht stickstoffhaltig gefunden worden und soll, da es sich in Zucker spaltet, den Glucosiden zugereiht werden. Da Müller's Cerebrin auch erst nach dem Behandeln des Gehirns mit Baryt erhalten worden ist, so liegt hierin schon die Nothwendigkeit einer stattgehabten Zersetzung vor. Am Klarsten ist der Zersetzungsvorgang bei der Glycerinphosphorsäure,

*) Siehe diese Annalen CV, 361.

die Gobley im Eidotter fand*). Es mag diese vielleicht in geringen Quantitäten als Umsetzungsproduct des Protagons im Ei erscheinen. Im Wesentlichen aber wird sie, wie im Gehirn, als ein Zersetzungsproduct zu erweisen sein.

Was die Analysen betrifft, die man zur chemischen Erkenntnifs des Gehirns verschiedener Thiere und verschiedener Hirnpartieen vorgenommen hat, so ist es einleuchtend, dafs trotz der mühsamen Forschungen, denen sich einzelne Autoren **) unterzogen haben, kein sicheres Resultat gewonnen werden konnte. Man konnte sich auch nur darauf beschränken, Wasser-, Fett- und Phosphor-Bestimmungen zu machen. Zur Wasserbestimmung wurde das Gehirn auf 120° C. erhitzt, eine Temperatur, bei der das Protagon, das den wesentlichen Bestandtheil des Nervenmarks ausmacht, gröfstentheils schon zersetzt war. Was die Fettbestimmungen betrifft, so mufsten diese um so gröfser ausfallen, in je höherem Grade das Gehirn zersetzt war. Die Phosphorbestimmungen, die man in der ätherischen Lösung oder aus der mit Alkohol behandelten Gehirnmasse machte, leiden an denselben Fehlerquellen. Was die sonstige Analyse des Gehirns betrifft, so war es ein ungemein grofses Hindernifs, dafs man keine klare wässerige Lösung desselben erhalten konnte. Die Albuminate waren nicht die Ursache dieser Erscheinung, wie man es gewöhnlich anzunehmen pflegte, sondern das im Wasser gelöste Protagon.

Nimmt man Rücksicht auf die Eigenschaft des Protagons, in wässeriger Lösung durch concentrirte Salzlösungen gefällt zu werden, so kann man sich ein klares Filtrat der Wasser-

---

*) Compt. rend. XXI.

**) Siehe diese Annalen LXXXV : v. Bibra, über das Gehirn, und ebendaselbst : über Wasser- und Fettgehalt des Gehirns von Hauff u. Walther.

lösung verschaffen, wenn man das zerriebene Gehirn mit Salzlösungen versetzt und aufkocht, nachdem vorher die Eiweifsstoffe entfernt worden. Herr Professor Hoppe-Seyler hat, gestützt auf die oben beschriebene Eigenschaft des Protagons, Gehirnmasse mit schwefelsaurem Natron zerrieben mit Wasser zum Brei angerührt, filtrirt und im bald klaren Filtrate Caseïn nachgewiesen. Auf dem Filter blieb das Protagon und Cholesterin zurück und konnte in obiger Weise aus diesem Rückstand gewonnen werden.

Zur sicheren Darstellung der in Wasser löslichen Stoffe dürfte es von wesentlichem Nutzen sein, dafs das mit Chlornatrium gekochte Gehirn ein sofort absolut klares Filtrat liefert. Jedoch läfst sich bei diesem Versuche nicht sicher sagen, ob das Protagon unverletzt mit den coagulirten Eiweifskörpern zurückbleibt, oder ob eine Zersetzung eingetreten ist.

Die der vorliegenden Abhandlung zu Grunde liegenden Untersuchungen habe ich im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Hoppe-Seyler in Tübingen ausgeführt. Der vielfache Rath, dessen ich mich von seiner Seite zu erfreuen hatte, und das warme Interesse, welches er an meinen Untersuchungen fortwährend genommen, verpflichten mich zu bleibendem Danke.

Tübingen, October 1864.

Ueber das Auftreten von Xanthin im Harn;

von Dr. med. *E. Dürr.*

Um die Einwirkung der Schwefelbäder zu Limmer, einer kalten Schwefelquelle in der Nähe von Hannover, auf den Stoffwechsel zu prüfen, führte ich eine Harnuntersuchung aus. Ich badete dort bei einer genau regulirten Temperatur des Wassers von 27° R. in einem 500 Liter enthaltendem Bade. Ich verweilte genau eine halbe Stunde in dem Wasser. Vor dem Beginn des Badens untersuchte ich meinen Harn auf seine Bestandtheile während zwei Perioden von sechs Tagen, wobei die letzte dem Baden unmittelbar vorherging. Zuerst bestimmte ich die Menge des Harns und der genossenen Flüssigkeiten, das specifische Gewicht, die Reaction des Harns, dann die darin enthaltene Quantität von Harnstoff und Kochsalz durch die bekannten Titrirmethoden mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Ferner wurde die Phosphorsäure, Schwefelsäure und Harnsäure untersucht. Um eine genauere Bestätigung meiner Versuche zu erlangen, führte ich die nämlichen Bestimmungen der Harnbestandtheile bei einem anderen Herrn aus, der zu derselben Zeit die Bäder benutzte und sich mit mir in möglichst gleichartigen Verhältnissen der Beschäftigung, Nahrung und Bewegung befand.

Die gefundenen Mengen der Harnbestandtheile entsprachen dem normalen Verhalten. Die Reaction war immer sauer, gewöhnlich stark sauer. Die geringen Veränderungen der Zahlen in der zweiten Untersuchungsreihe vor dem Beginn des Badens bei I, die mir angehören, erklären sich aus der höheren Lufttemperatur, die sich gerade in den Tagen bis zu 25 und 26° R. Nachmittags steigerte. Daher war die Menge des Harnstoffs und Kochsalzes sehr bedeutend und die der übrigen Bestandtheile bewegte sich ziemlich an der

höheren Grenze des Normalen. Die Zahlenwerthe bei II entsprechen durchaus der Norm, wie man es in den späteren Jahren findet. Um den Körper erst eine längere Zeit dem Einflusse des Schwefelwassers auszusetzen, nahm ich erst, nachdem wir sieben Bäder genommen hatten, die Untersuchung wieder auf. Ich führte die Bestimmungen sechs Tage hindurch aus und nach weiteren dazwischen liegenden sechs Bädern die zweite Untersuchungsreihe. Endlich untersuchte ich noch, nachdem 24 Bäder genommen waren, sieben Tage nach dem letzten Bade den Harn drei Tage hindurch, um zu erforschen, ob die Einwirkung des Schwefelwassers noch länger fortdauere. Die Untersuchungen ergaben folgende Durchschnittszahlen:

I.

	Getrunken Cubikcentimeter	Harnmenge Cubikcentimeter	Spec. Gewicht	Kochsalz Grm.	Chlor Grm.	Harnstoff Grm.	Phosphorsäure Grm.	Harnsäure Grm.	Schwefelsäure Grm.
Erste Reihe vor dem Baden	1903	907	1030	15,366	9,319	35,750	2,329	0,546	2,041
Zweite Reihe vor dem Baden	2166	923	1030	16,365	9,925	38,863	2,581	0,684	2,587
Erste Reihe während d. Badens	1460	1098	1023,8	8,461	5,131	28,949	2,247	0,547	2,082
Zweite Reihe währ. d. Badens	1700	1030	1029,1	3,702	2,245	32,728	2,441	0,676	2,458
Nach dem Baden	1675	1086	1029	3,91	2,371	31,483	2,826	0,822	3,119

II.

	Getrunken Cubikcentimeter	Harnmenge Cubikcentimeter	Spec. Gewicht	Kochsalz Grm.	Chlor Grm.	Harnstoff Grm.	Phosphorsäure Grm.	Harnsäure Grm.	Schwefelsäure Grm.
Erste Reihe vor dem Baden	1984	1372	1017,5	17,155	10,405	31,452	2,237	0,219	1,996
Zweite Reihe vor dem Baden	2020	1320	1017,5	16,946	10,278	30,214	1,973	0,221	2,148
Erste Reihe während d. Badens	1468	1375	1016,1	6,665	4,042	28,471	1,971	0,315	2,006
Zweite Reihe währ. d. Badens	1608	1210	1018,6	2,842	1,723	29,273	1,802	0,378	2,165
Nach dem Baden	1696	1355	1018,1	3,141	1,905	31,595	2,067	0,299	2,243

Die Veränderungen, welche in der Ausscheidung der Harnbestandtheile durch das Baden herbeigeführt wurden, sind denen ähnlich, wie sie nach dem Gebrauch anderer warmer Bäder erfolgen. Nur die Kochsalzausscheidung findet sich bis zu verschwindend kleinen Mengen vermindert. Zuerst glaubte ich, es werde das Kochsalz im Körper zurückgehalten, später aber fand ich in einer Untersuchung von Prof. Voit die Angabe, dafs im Harn ein stickstoffhaltiger Körper auftreten könne, der durch Sublimat gefällt wird. Indem dieser Körper sogleich mit dem Sublimat einen Niederschlag bildet, verhindert er das Sichtbarwerden des salpetersauren Quecksilberharnstoffs, der erst dann entsteht, wenn alles Chlor in Sublimat übergeführt ist, und stört somit die Liebig'sche Titrirmethode zur Chlorbestimmung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Ich unternahm vergleichende Bestimmungen des Chlors mit salpetersaurer Silberlösung an einem der letzten Beobachtungstage. Hierdurch stellte sich denn wirklich ein bedeutend höherer Chlorgehalt heraus, als ich mit der Quecksilberlösung gefunden hatte. Aus dem Chlorsilber berechnete sich die tägliche Chlormenge bei mir auf 7,392 Grm. gegen 2,619 Grm. aus der Quecksilberbestimmung. Ebenso fand ich bei II. mit Silber 4,745 Grm. gegen 1,504 Grm. aus dem Quecksilber. Es war somit der Beweis geliefert, dafs hier ein anderer Bestandtheil im Harn aufgetreten war, der die Liebig'sche Methode im hohen Grade ungenau machte und die so bedeutenden Differenzen in der gefundenen Chlormenge herbeiführte. Es handelte sich nun um die Bestimmung des fraglichen Körpers. Ich untersuchte den Harn anderer in Limmer badender Personen mit den beiden Lösungen und erzielte ähnliche Differenzen. Da die Badesaison sich schon ihrem Ende nahte, gelang es nicht, genügendes Material zu einer genaueren Bestimmung zu erhalten, zumal von dem fraglichen Körper bei den Ver-

suchen, ihn rein darzustellen, viel verloren ging. Im nächsten Jahre wurde sogleich beim Beginne der Saison die Arbeit wieder aufgenommen, und Herr Aug. Stromeyer führte die genauere Analyse aus. Er fand, dafs der in Frage stehende Körper *Xanthin* ist, und bediente sich des folgenden Verfahrens, um es aus dem Harn auszuscheiden.

„Der Harn ward mit Kalkmilch gefällt, wodurch Phosphorsäure, ein Theil der Harnsäure und Schleim entfernt wurden. Das Filtrat ward mit Salzsäure möglichst genau neutralisirt und mit Quecksilberchlorid gefällt. Der Niederschlag ward möglichst durch Decantation ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das bräunliche Filtrat ward eingedampft, mit Bleioxydhydrat gekocht, wodurch ein brauner Farbstoff und Harnsäure entfernt wurden. Dann ward das aufgelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Nun ward stark eingedampft, wo beim Erkalten nun das Xanthin mit noch viel Harnsäure sich abschied. Ferner in kochendem Wasser gelöst wurde es mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, darauf krystallisirte beim Erkalten eine krystallinische Verbindung von Xanthin mit salpetersaurem Silberoxyd aus. Diese ward in verdünnter kochender Salpetersäure gelöst, wodurch die Harnsäure zerstört wird. Nach Kochen mit Thierkohle und beim Erkalten auskrystallisirt zeigte sich die Xanthinverbindung ziemlich farblos. Sie wurde wieder in kochendem Wasser gelöst, mit Ammoniak und noch etwas Silberlösung gefällt, wo eine gallertartige Verbindung von Xanthin mit 2 Atomen Silberoxyd niederfällt, die dann nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat, abgedampft, lieferte nun endlich das Xanthin."

„Wenn man das Xanthin in Salpetersäure heifs auflöst und im Wasserbade abdampft, bleibt ein gelber Rückstand, der sich in Kalilauge mit orangegelber Farbe löst. Bis fast zur Trockene abgedampft erschien die Lösung violettroth."

„Zur genaueren Bestimmung wurden 0,05 Grm. Xanthin mit Natronkalk verbrannt und lieferten 0,285 Platinsalmiak, entsprechend 0,0179 Stickstoff oder 35,8 pC. 0,0478 Xanthin gaben 0,28 Platinsalmiak = 0,01759 Stickstoff = 36,1 pC. Xanthin enthält 36,8 pC. Stickstoff, Sarkin dagegen 41,2 pC. und Guanin 46,35. — Dann wurden 0,02 Grm. Xanthin mit Kupferoxyd geglüht und die Menge des entstandenen Kupfers und daraus sich ergebend die des zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs durch Auflösen in schwefelsaurem Eisenoxyd und Titriren des entstandenen Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt. Es waren 0,0207 Sauerstoff verbraucht."

„Das Xanthin ist zusammengesetzt $C^{10}H^{4}N^{4}O^{4}$, das Atomgewicht = 152. Es erfordert 20 Atom Sauerstoff = 160, oder 105 auf 100 Xanthin. Gefunden waren 103,5. Sarkin würde 129, Guanin 121 auf 100 Theile erfordern."

„0,01 Grm. Xanthin löst sich in 4,0 CC. siedendem Wasser = 400 Theilen. Am andern Tage hatte sich pulverförmiges Xanthin wieder abgeschieden. Es wurde daher alles wieder aufgelöst und zu 20 CC. verdünnt. Nun schied sich nichts mehr aus; 1 Theil Xanthin verlangt also 2000 Theile kaltes Wasser. Sarkin löst sich in 80 Theilen kochendem und 300 Theilen kaltem Wasser."

„Sehr empfindlich für Xanthin ist Sublimatlösung, indem ein Theil in 30000 Wasser gelöst noch eine sichtbare Trübung ergiebt; in 40000 aber nicht mehr."

Das Xanthin ist schon von Strecker und anderen Forschern im normalen menschlichen Harn nachgewiesen; doch weifs man bis jetzt noch nichts Genaueres über die Bedingungen seines Auftretens und seine Bedeutung für den Stoffwechsel. Dafs sich in sehr seltenen Fällen Blasensteine aus Xanthin bilden, ist bekannt. Bei einer längere Zeit hindurch fortgesetzten Untersuchung meines Harns mit gleichgestellten Quecksilber- und Silberlösungen gelang es mir einigemal, das Auftreten von Xanthin nachzuweisen. Als wahrscheinlichen Grund dieser Erscheinung konnte ich allein, da das

Xanthin sich nur einige Tage hindurch zeigte, eine bedeutende Veränderung des Wetters betrachten.

Um ferner zu prüfen, ob die Erscheinung des Xanthins auch durch anderweitige Einwirkungen des Schwefels auf den Organismus eingeleitet würde, genofs ich eine Zeit lang 10 Gran Lac sulphuris täglich, später ein Scrupel; doch das Resultat war ein gänzlich negatives. Weiter untersuchte ich den Harn von Kranken, die im hiesigen städtischen Krankenhause mit einer starken Schwefelsalbe behandelt wurden. Wirklich gelang es mir häufig, hier Xanthin nachzuweisen.

Um die Menge des entleerten Xanthins approximativ schätzen zu können, verschaffte ich mir künstlich aus Guanin dargestelltes Xanthin. Von diesem setzte ich zu 20 CC. einer $^1/_2$ pC. Kochsalz, 1 pC. Harnstoff und Glaubersalz enthaltenden Lösung abgewogene Mengen von $^1/_4$ bis 20 Milligrm. Es entspricht diese Lösung 10 CC. Harn, der auf sein doppeltes Volumen verdünnt ist. Bei der Bestimmung des Chlors durch Quecksilberlösung zeigte sich nun, dafs schon der kleinste Zusatz von Xanthin die Schärfe der Reaction vermindert. Waren 2 bis 4 Milligrm. Xanthin der Lösung zugesetzt, so erfolgte der Harnstoffquecksilberniederschlag früher, ehe die erforderliche Menge der Quecksilberlösung zugetröpfelt war, schon wenn ich 8 CC. davon, anstatt der verlangten 10 CC., verbraucht hatte. Bei einem Zusatz von 6 Milligrm. Xanthin endlich bewirkten einige Tropfen Quecksilberlösung schon eine starke Fällung. Die nämlichen Proben mit normalem Harn ausgeführt ergaben übereinstimmende Resultate.

Es folgt hieraus, dafs wir bei einem Harn, bei dem uns die Chlorbestimmung mit der Quecksilberlösung ganz im Stich läfst, ungefähr 0,6 Grm. Xanthin auf 1000 Theile vermuthen dürfen, also mehr als die in der Norm entleerte Harnsäure beträgt. War die Reaction nicht aufgehoben, aber

bedeutend gestört, so können wir auf einen Gehalt von nahezu 0,2 bis 0,4 Grm. im Liter Harn schliefsen.

Das in Rede stehende Verfahren dient auch als einfachste Methode, um die Gegenwart von Xanthin im Harn zu erkennen. Man fällt den Harn mit Barytlösung aus, neutralisirt das Filtrat genau, und tröpfelt Sublimatlösung zu. Entsteht sogleich ein weifser, flockiger Niederschlag, so zeigt diefs die Anwesenheit von Xanthin an. Nur mufs man sich beim Neutralisiren vor einem Ueberschufs von Säure hüten, da der weifse Niederschlag schon in ziemlich verdünnten Säuren löslich ist. Der Zusatz von Sublimatlösung ohne vorgängige Ausfällung mit Barytwasser kann über die Gegenwart von Xanthin nicht entscheiden, da auch die Harnsäure einen ähnlichen Niederschlag mit Sublimat bildet. In fast jedem normalen Harn erfolgt nach längerem Stehen durch Sublimatzusatz eine weifsliche Trübung und ein geringer Niederschlag.

Schliefslich möchte ich noch ein Verfahren in Vorschlag bringen, um die Liebig'sche Titrirmethode, wenn sie durch Xanthin unanwendbar geworden ist, wieder ausführbar zu machen. Es ist eine grofse Erleichterung, wenn man sich dieses Verfahrens der Chlorbestimmung bei ausgedehnten Harnuntersuchungen bedienen kann und nicht zu der Ausfällung mit Silberlösung zu greifen braucht, die einen bedeutend gröfseren Zeitaufwand erfordert. Man fällt zuerst eine bestimmte Menge des xanthinhaltenden Harns mit Barytlösung aus, neutralisirt mit Salpetersäure und tröpfelt gemessene Mengen von Sublimatlösung hinzu und setzt diefs so lange fort, bis nach längerem Stehen kein Niederschlag mehr erfolgt. Dann filtrirt man und setzt zu einer abgemessenen Menge des Filtrats in gewohnter Weise die Quecksilberlösung hinzu. Durch Rechnung findet sich dann leicht die in dem Harn enthaltene Chlormenge. Einige Versuche mit dieser Methode habe ich angestellt und genügende Resultate ge-

wonnen; leider war es mir nicht möglich, sie in hinreichender Menge auszuführen, um zu einem endgültigen Urtheil über diefs Verfahren zu gelangen. Doch glaube ich es zu einer weiteren Prüfung empfehlen zu können.

Notiz über die Einwirkung der Salzsäure auf Zinkamid;

von Dr. *Hermann Peltzer.*

Die Verbindungen des Ammoniaks mit den Chlorüren und Sauerstoffsalzen der Metalle bieten für die Aufstellung einer rationellen Formel noch immer grofse Schwierigkeiten dar. Einerseits giebt es nur für wenige hierher gehörige Körper Anhaltspunkte für die Annahme einer Substitution und Bildung eines Metallammoniums, andererseits trägt die so erhaltene, in den meisten Fällen complicirtere Formel zur Versinnlichung der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen wenig bei.

Sind sie wirklich substituirte Ammoniak- oder Ammonium-Verbindungen, so darf man erwarten, dafs sie sich direct aus Metallamiden darstellen liefsen; oder eine Vergleichung der durch Addition von Säure und Metallamid dargestellten Körper mit den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Ammoniak-Verbindungen würde direct darthun, ob nicht gerade hier die Isomerie zu Hause wäre, so dafs es sich z. B. ergäbe, dafs das Ammoniak verschiedene chemische Function in derartigen Verbindungen besitze. Es würden sich dann vielleicht zwei Reihen solcher Verbindungen des Ammoniaks ergeben : aus beiden Reihen wären uns

Körper bekannt und wir verwechselten jetzt noch die Glieder derselben.

Mein Versuch über die Einwirkung getrockneter gasförmiger Salzsäure auf Zinkamid hat nun ergeben, dafs sich nicht die Ammoniakverbindung bildet, welche sich als die Chlorverbindung eines Zinkammoniums betrachten läfst, sondern es tritt eine Zerlegung des Amids ein unter Wasserstoffaufnahme und Bildung des Doppelsalzes aus Chlorzink und Chlorammonium. Als entscheidend ist aber dieser Versuch gar nicht zu betrachten, da die Reaction (was mir zwar nach der Beobachtung derselben nicht der Fall zu sein scheint) in zwei Phasen vor sich gehen kann, z. B. nach folgendem Schema :

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + (HCl)_2 = \left.\begin{matrix}Zn\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2H_2Cl_2 = \left.\begin{matrix}Zn\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2;$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}Zn\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 + (HCl)_2 = (H_4NCl)_2 . ZnCl_2.$$

Letztere Reaction hat Dehérain (Chem. Centralblatt 1863, S. 83) für das gewöhnliche Chlorzink-Ammoniak nachgewiesen.

Die Darstellung des Zinkamids geschah nach Frankland durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Zinkäthyllösung. Nach beendigter Zersetzung wurde das Ammoniak durch einen Strom trockenen Wasserstoffgases verdrängt; hierbei dunstet der Aether vollständig im Gasstrom ab. Darauf wurde getrocknetes salzsaures Gas durch das abgekühlte Kölbchen geleitet, wodurch sich anfangs die Masse etwas erwärmte, dann die Salzsäure durch Wasserstoff verdrängt und das Product der Einwirkung in Alkohol gelöst; es blieb hierbei ein weifser Rückstand. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirten weifse monoklinoëdrische Säulen und Blättchen, welche gleich nach dem Trocknen spröde, sonst zerfliefslich und in Wasser leicht löslich waren. Die

genau stimmende Analyse gab für sie die Zusammensetzung — $ZnCl_2 . (H_4NCl)_2$ —, also die des gewöhnlichen Doppelsalzes aus Chlorzink und Chlorammonium, welchem auch die obigen Eigenschaften zukommen. Der weifse Rückstand löste sich bei weiterer Behandlung noch theilweise in Alkohol und in Wasser und erwies sich als ein Gemenge des Doppelsalzes mit Zinkäthylat oder anderen Oxydationsproducten des Zinkäthyls, die bei der Einwirkung des Ammoniaks durch beigemengte Luft entstanden sein mochten.

Versuche, ein Quecksilberamid auf analoge Weise wie Zinkamid darzustellen, nämlich durch Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberäthyl, führten zu keinem Resultate. Ammoniak wirkt selbst bei starkem Erhitzen einer mit diesem Gase gesättigten ätherischen Lösung des Quecksilberäthyls im zugeschmolzenen Rohr auf letzteres nicht ein, auch nicht auf Quecksilberäthyljodid, eben so wenig Anilin. Die Reaction hätte nach folgender Gleichung vor sich gehen können :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Hg + (H_3N)_2 = \left.\begin{matrix} Hg \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + (C_2H_6)_2 ; \quad \text{oder}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Hg + (C_6H_7N)_2 = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ Hg \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + (C_2H_6)_2 .$$

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius. 1864.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

20) Ueber die bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl entstehenden Producte;

von *H. Limpricht.*

In einer 1858 veröffentlichten Notiz *) gaben Schischkoff und Rosing an, dafs sie durch Erhitzen des Chlorbenzoyls mit Phosphorchlorid auf 200° aufser Phosphoroxychlorid eine $C_7H_5Cl_3$ zusammengesetzte Verbindung erhalten haben. Sie entfernten das meiste Oxychlorid durch Erhitzen auf 110°, den Rest und noch unverändertes Chlorbenzoyl durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge und reinigten endlich durch Waschen mit Wasser, Lösen in Alkohol und Fällen des Filtrats mit Wasser. So behandelt war das Product eine schwach gelbliche, neutrale Flüssigkeit, die sich mit Wasser und festem Kali nicht veränderte, sich in Alkohol und Aether löste und beim Erhitzen über 130 bis 140° unter Schwärzung zersetzte. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt trat Zerlegung in Benzoësäure und Salzsäure ein; essigsaures Silber erzeugte Chlorsilber.

Ich habe die Untersuchung dieses interessanten Körpers wieder aufgenommen und theile zunächst die von mir befolgte Methode zur Darstellung desselben mit.

Gleiche Molecule Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid wurden in zur Hälfte damit gefüllten zugeschmolzenen Glasröhren 48 Stunden auf 180° erhitzt. Die Zersetzung war dann in der Regel vollendet, wenigstens schied sich beim Erkalten

*) Centralblatt 1858, 326; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1858, 279.

kein Phosphorchlorid mehr ab. Wurde diese Temperatur nicht überschritten, so blieb der Inhalt der Röhren farblos und beim Oeffnen nach dem Erkalten zeigte sich kein Druck und nur unbedeutende Salzsäureentwickelung. Stieg die Temperatur dagegen auf 200°, so färbte sich der Inhalt der Röhren gelb und beim Oeffnen entwickelte sich Salzsäure mit grofser Heftigkeit.

Der in einer tubulirten Retorte vereinigte Inhalt der Röhren wurde der fractionirten Destillation unterworfen; der bei weitem gröfste Theil ging dabei unzersetzt über und erst wenn das Thermometer auf 300° gestiegen war, trat bedeutendere Schwärzung des geringen Rückstandes ein, so dafs die Operation unterbrochen werden mufste. Die durch Destillation gesonderten Producte waren : (wenig Salzsäure), Phosphoroxychlorid, (wenig Phosphorchlorid), Chlorbenzoyl, $C_7H_5Cl_3$, $C_7H_4Cl_4$ und wahrscheinlich $C_7H_3Cl_5$. — Nur die drei letzten Verbindungen bedürfen einer näheren Besprechung.

$C_7H_5Cl_3$. — Durch sehr oft wiederholte Destillation wurde eine zwischen 214 und 218° siedende Verbindung in gröfserer Menge gewonnen, die endlich nochmals destillirt gröfstentheils zwischen 216 und 218° überging. Die Trennung vom Chlorbenzoyl ist nur durch *sehr oft* wiederholte Destillationen zu erreichen; eine andere Verbindung, die auch nicht durch Behandlung mit Natronlauge zu entfernen ist, bleibt jedoch beigemengt, wie die unten angeführten Analysen zeigen.

Die bei 216 bis 218° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit ist wasserhell, bricht das Licht stark, riecht eigenthümlich etwas an Chlorbenzoyl erinnernd, raucht schwach an der Luft, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Benzol. Das spec. Gewicht bei 13° ist 1,61. Von Wasser wird sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam zersetzt : Läfst man ein nicht verschlossenes Gefäfs

mit einigen Tropfen an der Luft stehen, so setzen sich mit der Zeit Krystalle (von Benzoësäure?) an den Wänden ab. Auch bei achttägigem Erhitzen mit Wasser auf 100° in zugeschmolzenen Röhren hat sich nur eine geringe Menge Benzoësäure gebildet, bei 140 bis 150° ist die Zersetzung dagegen in einigen Stunden vollendet; diese erfolgt nach der Gleichung :

$$C_7H_5Cl_3 + 2\,H_2O = C_7H_6O_2 + 3\,HCl.$$

Die Analyse wurde mit der zwischen 216 und 218° siedenden Substanz ausgeführt; die erhaltenen Zahlen lassen hinsichtlich der Formel $C_7H_5Cl_3$ keinen Zweifel, geben aber deutlich eine Beimengung zu erkennen.

1) 0,2645 Grm. lieferten 0,421 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

2) 0,401 Grm. durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140° zerlegt lieferten 0,855 Chlorsilber.

3) 0,199 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,424 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $C_7H_5Cl_3$			Gefunden		
			1)	2)	3)
C	84	43,1	43,3	—	—
H	5	2,6	3,1	—	—
Cl	106	54,3	—	52,2	52,1
	195	100,0.			

Da die Verunreinigung vielleicht Chlorbenzoyl war, wurde ein Theil andauernd mit concentrirter wässeriger Natronlauge erwärmt, dann mit heifsem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer destillirt. Der Siedepunkt lag bei 215 bis 218°. Nach 14stündigem Erhitzen mit Wasser auf 160° im zugeschmolzenen Rohre lieferten 0,524 Grm. 1,248 Chlorsilber = 52,3 pC. Cl; also wieder weniger, als die Formel verlangt.

$C_7H_4Cl_4$. — Diese Verbindung siedet ohne Zersetzung zu erleiden bei etwa 250°. Weil wegen der geringen Menge kein Product mit constantem Siedepunkt zu erzielen war,

wurde für sich aufgefangen was bei 244 bis 246°, bei 246 bis 248° und bei 250 bis 255° überging.

Sie ist wasserhell, riecht wie die vorhergehende und zeigt gegen Lösungsmittel ein gleiches Verhalten. Das spec. Gewicht bei 13° ist : Siedepunkt 244 bis 246° = 1,74; Siedepunkt 246 bis 248° = 1,76.

Siedepunkt 246 bis 248° :

1) 0,3225 Grm. lieferten 0,425 Kohlensäure und 0,0645 Wasser.

2) 0,284 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,708 Chlorsilber.

Siedepunkt 250 bis 255° :

3) 0,480 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 1,084 Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $C_7H_4Cl_4$			Gefunden		
			1)	2)	3)
C	84	36,6	35,6	—	—
H	4	1,7	2,2	—	—
Cl	142	61,7	—	61,0	61,7
	230	100,0.			

Beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150° tritt sehr langsam Zersetzung in Salzsäure und Chlorbenzoësäure ein :

$$C_7H_4Cl_4 + 2\,H_2O = C_7H_5ClO_2 + 3\,HCl.$$

Nach vierstündigem Erhitzen liefsen sich in dem von der Chlorbenzoësäure abfiltrirten Wasser nur 13,3 pC. Chlor, nach 24 stündigem Erhitzen dagegen 45,0 pC. Chlor nachweisen; nach der durch obige Gleichung ausgedrückten Zersetzung müfste das Wasser 46,1 pC. Chlor als Salzsäure enthalten. Die abfiltrirte Chlorbenzoësäure fing an bei 140° zu schmelzen, enthielt aber noch Spuren einer erst in höherer Temperatur schmelzenden Substanz.

0,213 Grm. Chlorbenzoësäure mit Kalk geglüht lieferten 0,180 Chlorsilber = 20,6 pC. Chlor; Chlorbenzoësäure enthält 22,4 pC. Chlor.

Von der Verbindung $C_7H_4Cl_4$ wurde ebenfalls ein Theil mit concentrirter Natronlauge in der Wärme behandelt und

nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium destillirt. Der Siedepunkt war 248 bis 252°. Nach 14stündigem Erhitzen mit Wasser auf 160° im zugeschmolzenen Rohr lieferten 0,649 Grm. 1,192 Chlorsilber = 45,0 pC. Chlor.

Die abgeschiedene Chlorbenzoësäure war zum gröfsten Theil bei 140° geschmolzen und 0,322 Grm. lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,308 Chlorsilber = 23,4 pC. Chlor.

Verbindungen von der Zusammensetzung $C_7H_4Cl_4$ sind schon von Kolbe und Lautemann*) und von Kämmerer und Carius**) beobachtet. — Kolbe und Lautemann erhielten sie bei der Destillation eines Gemisches von Salicylsäure und Phosphorchlorid und reinigten sie durch Behandlung mit Kalilauge, heifsem Wasser und Destillation. Der Siedepunkt lag bei 260°, das spec. Gewicht betrug 1,51 und sie war durch grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Krystalle schmolzen wieder bei 30°. Bei Zerlegung mit Wasser von 150° entstand Salzsäure und Chlorsalylsäure. — Ich halte die von mir untersuchte Verbindung nicht für identisch mit dieser, denn wenn ich auch auf den von mir um circa 10° niedriger gefundenen Siedepunkt kein grofses Gewicht lege, so konnte doch eine Krystallisation nie beobachtet werden, selbst dann nicht, als das Gefäfs mit der Flüssigkeit längere Zeit auf Eis gestellt wurde. — Dasselbe beobachteten Kämmerer und Carius an ihrer Verbindung, die bei — 5 bis 10° nicht krystallisirte.

Sollte nur durch einen Irrthum in der Abhandlung der Siedepunkt 235° (statt 255°) angeführt sein, so glaube ich, dafs diese Chemiker und ich dieselbe Verbindung unter Händen hatten.

---

*) Diese Annalen CXV, 195.

**) Daselbst CXXXI, 158.

$C_7H_3Cl_5$. — Das Vorhandensein dieser Verbindung in den höchst siedenden Producten kann ich nicht mit Gewifsheit darthun, sondern nur durch einige Beobachtungen wahrscheinlich machen. Wird das über 250° Siedende wiederholt fractionirt, so zerlegt es sich fast vollständig in die Verbindung $C_7H_4Cl_4$ und ein über 310° siedendes Product; dazwischen bleibt nur sehr wenig. Bei 310° mufste das Thermometer entfernt werden und jetzt gingen bei erhöhter Temperatur noch einige Grammen eines schwach gelblichen, dickflüssigen Liquidums über, während in der Retorte ein geringer theerartiger Rückstand blieb. Das gelbliche Liquidum wurde analysirt.

1) 0,2285 Grm. lieferten 0,2995 Kohlensäure und 0,0285 Wasser.

2) 0,324 Grm. mit Kalk geglüht lieferten 0,796 Chlorsilber.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung :

C	35,7
H	1,3
Cl	60,1
O	2,9
	100,0.

Nimmt man an, dafs der Sauerstoff von beigemengter Benzoësäure herrührt und bringt eine ihm entsprechende Menge Kohlenstoff und Wasserstoff in Abzug, so bleibt eine nach der Formel $C_7H_3Cl_5$ zusammengesetzte Verbindung, nämlich :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $C_7H_3Cl_5$
C	27,7	31,3	31,8
H	0,8	0,9	1,1
Cl	60,1	67,8	67,1
	88,6	100,0	100,0.

Die vorstehenden Angaben lassen wohl über die Zusammensetzung wenigstens der beiden Verbindungen $\Theta_7H_5Cl_3$ und $\Theta_7H_4Cl_4$ keinen Zweifel und namentlich von der ersteren habe ich eine hinreichende Menge, um die wichtigsten Zersetzungen derselben festzustellen.

Greifswald, den 7. December 1864.

---

21) Ueber ein Zersetzungsproduct des Thiofurfols;

von *Hugo Schwanert.*

Beim Destilliren des Thiofurfols erhielt Cahours (diese Annalen LXIX, 87) eine Substanz, die, aus Weingeist umkrystallisirt, lange, farblose oder schwach gelbliche, harte, das Farbenspiel des Diamants zeigende Nadeln bildete, nicht in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, auch in Aether löslich und der Formel $\Theta_9H_8\Theta_2$ entsprechend zusammengesetzt war. Es gelang Cahours nicht, Verbindungen dieser Substanz mit anderen Körpern darzustellen, oder einfache Zersetzungsproducte derselben zu erhalten, und so konnte er ihre Moleculargröfse nicht feststellen. Ich habe von Neuem Versuche über Verbindung und Zersetzung der in Rede stehenden Substanz angestellt, jedoch nicht mit besserem Erfolge; dieselben haben nur ergeben, dafs ihre Zusammensetzung sich besser durch die Formel $\Theta_5H_4\Theta$, oder einem Multiplum derselben, als durch die von Cahours dafür aufgestellte Formel ausdrücken läfst. Bei Annahme der Formel $\Theta_5H_4\Theta$ unterscheidet sich das Destillationsproduct des Thiofurfols von diesem selbst durch Mindergehalt eines Atomes Schwefel. Aber es erfolgt seine Bildung aus Thiofurfol nicht einfach durch Austritt desselben; denn beim Er-

hitzen von nicht zu grofsen Quantitäten Thiofurfols in einer Retorte entweichen Schwefelwasserstoff, Wasser, wenig braungelbes Oel, und erst bei steigender Temperatur sammelt sich im Retortenhalse die erwähnte Substanz in verhältnifsmäfsig geringer Menge in langen farblosen Nadeln an, während viel poröse, glänzend schwarze Kohle zurückbleibt.

Die Krystalle besitzen nach dem Abpressen zwischen Papier und einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist alle von Cahours denselben zugeschriebenen Eigenschaften, zeigen namentlich bei auffallendem Sonnenlichte ein schönes Farbenspiel, schmelzen bei 98°, entwickeln dabei einen starken, sehr anhaftenden, eigenthümlichen, nicht gerade unangenehmen Geruch, lösen sich in 51 Th. Weingeist bei 19°, und besitzen, neben Schwefelsäure getrocknet, die der Formel C_5H_4O entsprechende Zusammensetzung :

I.	0,1935	Grm.	Substanz	gaben	0,582	CO_2	und	0,090 H_2O.
II.	0,2435	„	„	„	0,6695	„	„	0,1155 „
III.	0,230	„	„	„	0,631	„	„	0,110 „
IV.	0,232	„	„	„	0,636	„	„	0,108 „
V.	0,198	„	„	„	0,542	„	„	0,094 „

	berechnet	gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C_5	75,00	74,98	74,98	74,82	74,76	74,66
H_4	5,00	5,17	5,27	5,31	5,17	5,27
O	20,00	—	—	—	—	—
C_5H_4O	100,00.					

Die zu I bis III verwendeten Krystalle waren bei verschiedenen Destillationen erhalten und einmal aus Weingeist umkrystallisirt; die zu IV verwendete Substanz war aus ihrer weingeistigen Lösung mit Wasser, die zu V verwendete durch gestörte Krystallisation ihrer heifsen concentrirten weingeistigen Lösung erhalten.

Dieselben Krystalle destilliren auch beim Erhitzen des Thiofurfols mit Kalihydrat über, während ein sich stark

aufblähender Rückstand von Kohle und Schwefelkalium bleibt.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle gestattet die Annahme, dafs sie ein zweiatomiges Radical des Thiofurfols seien, welches auch im Furfuramid anzunehmen ist :

$$\left.\mathrm{C_5H_4O}\right\}\mathrm{S} \qquad \left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_4O}\\\mathrm{C_5H_4O}\\\mathrm{C_5H_4O}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2}.$$

Allein alle Versuche, die fragliche Substanz mit einer anderen zu verbinden, oder sie zu zersetzen, haben so wenig Erfolg gehabt, dafs sie zur Bestätigung jener Annahme nicht dienen können. Brom schwärzt die Krystalle sogleich unter Erwärmung; ihre mit Brom vermischte weingeistige Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine feste, schwarzgraue Masse, deren Zusammensetzung nicht constant ist. Phosphorchlorid wirkt auf die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; das Gemenge wird zwar bei langem Erhitzen im Wasserbade graugrün, liefert etwas Salzsäure und Spuren eines dunkelgrünen Oeles, entwickelt ferner beim Erhitzen im Oelbade über 200° graugrüne Dämpfe; aber es giebt kein Destillat und verwandelt sich in eine in Weingeist unlösliche kohlige Masse. Heifse concentrirte Salpetersäure bildet mit den Krystallen sogleich unter Entwickelung von Untersalpetersäure Kohlensäure und Oxalsäure; heifse verdünnte Salpetersäure wirkt allmälig ebenso, nur verwandeln sich die Krystalle zuerst in ein halbweiches, rothgelbes, bald sich lösendes Harz. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelbraun; die Mischung wird ohne Erwärmung gallertartig, läfst sich nach zwei Stunden zerreiben und die zerriebene Masse hinterläfst nach dem Auswaschen mit Wasser nur schwer verbrennliche Kohle. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge, beim Glühen mit Natronkalk, bei vierstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure oder mit Jodäthyl im Wasserbade bleibt die Substanz unverändert.

Es läfst sich demnach eine rationelle Formel für das Zersetzungsproduct des Thiofurfols nicht aufstellen.

Greifswald, den 7. December 1864.

Ueber eine zweckmäfsige Methode der Sauerstoffdarstellung;

von *Th. Fleitmann.*

Der von Prof. Frankland in diesen Annalen (Bd. CXXX, S. 359) berichtete Fall einer Explosion, die sich beim Versuch einer Compression von Sauerstoff ereignete und von dem der Experimentator vermuthet, dafs er durch mitgerissenes chlorsaures Kali veranlafst worden sei, erinnerte mich an eine Methode der Sauerstoffdarstellung, über die ich im Jahre 1857 auf der Bonner Naturforscherversammlung einen kurzen Vortrag gehalten habe, die aber, wie es scheint, nicht hinlänglich bekannt geworden ist.

Da eine zweckmäfsige Darstellung des Sauerstoffs für die Technik immer wichtiger wird und meine Methode auch ein bedeutendes wissenschaftliches Interesse bietet, so theile ich dieselbe nochmals in der Kürze mit.

Ich wurde zu meiner Methode durch die höchst interessante Beobachtung geführt, dafs eine concentrirte Lösung von Chlorkalk beim Erwärmen mit einer Spur von frisch bereitetem feuchtem Kobalthyperoxyd *) *vollständig* in Chlorcalcium und Sauerstoff zerfällt.

Wie ich mich durch wiederholte quantitative Versuche überzeugte, erhält man hierbei sämmtlichen wirksamen Sauer-

---

*) Nickelhyperoxyd wirkt ähnlich, nur nicht so energisch.

stoff des Chlorkalks *). Der unterchlorigsaure Kalk zerfällt einfach in Chlorcalcium und Sauerstoff, ohne Bildung von chlorsaurem Salz.

Die Entbindung des Sauerstoffgases erfolgt bei einer Temperatur von 70 bis 80° C. in einem ganz regelmäfsigen Strome, unter leichtem Aufschäumen der Flüssigkeit.

Die Wirkung des Kobalthyperoxydes ist hierbei offenbar eine ganz ähnliche, wie die des Stickoxydgases bei der Schwefelsäurefabrikation. Die Existenz von mehreren Kobalthyperoxyden von verschiedenem Sauerstoffgehalt ist nach den vielfachen Angaben hierüber nicht zu bezweifeln. Ich selbst überzeugte mich durch eine grofse Anzahl von Titrirungsversuchen, dafs der Sauerstoffgehalt des Kobalthyperoxyds ein schwankender ist. Die Erklärung des Vorganges ist demnach wohl einfach die, dafs das niedere Hyperoxyd dem unterchlorigsauren Kalk fortwährend Sauerstoff entzieht, in ein höheres Oxyd übergeht und hierauf wieder in Sauerstoff und ein niederes Oxyd zerfällt **) u. s. f.

---

*) Leider habe ich die Zahlen meiner quantitativen Versuche verloren und ist diefs auch der Hauptgrund, wefshalb ich den in Bonn gehaltenen Vortrag nicht veröffentlichte. Das Resultat war übereinstimmend bei allen Versuchen, dafs ich stets etwas mehr Sauerstoffgas erhielt, als die Berechnung nach einer Titrationsbestimmung der Chlorkalklösung mittelst Eisenlösung von bekanntem Gehalt. Ich vermuthe, dafs dieser Ueberschufs zum Theil von absorbirtem Sauerstoff herrührte, der in der Chlorkalklösung enthalten war.

**) Nach den jüngsten Angaben von Geuther (Journal f. pract. Chemie XCII, 37) könnte man auch annehmen, dafs das Kobalthyperoxyd den unterchlorigsauren Kalk unter Bildung von unterchlorigsaurem Kobalthyperoxyd zersetzt und dafs letztere Verbindung, deren Existenz mir aus verschiedenen Gründen nicht unwahrscheinlich scheint, in Sauerstoff und Kobaltchlorür zerfällt u. s. w.

Dieselbe Menge Hyperoxyd kann stets wieder zur Zersetzung von neuen Quantitäten Chlorkalk dienen; die erforderliche Menge überhaupt ist höchst gering, $^1/_2$ bis $^1/_{10}$ pC. genügt. Statt frisch bereitetes Kobalthyperoxydhydrat zu nehmen, kann man eben so gut einige Tropfen irgend eines löslichen Kobaltsalzes zu der Chlorkalklösung setzen, woraus sich sofort eine entsprechende Menge Kobalthyperoxydhydrat bildet.

Die Vorzüge meiner Sauerstoffentwickelungsmethode sind wesentlich die folgenden :

1) Die Entwickelung ist eine äufserst regelmäfsige und läfst sich mit der gröfsten Leichtigkeit leiten, wefshalb sich die Methode ganz besonders für Vorlesungsversuche*) eignet, bei welchen man keinen Gasometer verwenden mag. Nachdem man die mit Hyperoxyd versetzte Chlorkalklösung auf 70 bis 80° C. erwärmt hat, kann man in der Regel die Lampe entfernen. Die der Flüssigkeit inne wohnende Wärme genügt alsdann meistens, namentlich wenn die angewandte Menge Chlorkalklösung nicht zu gering ist, um eine allmälige und vollständige Zersetzung zu bewirken.

2) Es wird *sämmtlicher* Sauerstoff aus dem Material gewonnen, während bei der im Uebrigen wohlfeileren Methode des Glühens von Braunstein nur ein Theil des Sauerstoffs erhalten wird. Hierdurch werden sicherlich bei einem gröfseren Betriebe die Kosten der Salzsäure für die Bereitung des Chlorkalks reichlich ausgeglichen.

---

*) Ich erlaube mir noch darauf aufmerksam zu machen, dafs in der Methode zugleich ein recht artiges Experiment liegt, um die Deplacirung des Sauerstoffs durch Chlor zu veranschaulichen, indem man in ein Gemisch von Natronlauge und Kobalthyperoxyd auf der einen Seite Chlorgas einleitet und auf der anderen Seite Sauerstoff auffängt.

3) Gegen die Methode der Darstellung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali (mit oder ohne Zusatz von Braunstein) hat meine Methode jedenfalls den Vorzug gröfserer Billigkeit, da die Kosten des Kalkes gegen die des Kali's nicht in Anschlag zu bringen sind.

Sehr zu bedauern ist es, dafs man die Chlorkalklösung nicht im rohen, unfiltrirten Zustande verwenden kann, sondern dieselbe vollkommen klar sein mufs. Eine milchige Lösung, wie man sie durch Versetzen von Chlorkalk mit Wasser erhält, geräth derartig in's Schäumen, dafs mit der Zeit der ganze Inhalt des Entwickelungsgefäfses übersteigt.

Man verschafft sich die klare Chlorkalklösung am Besten durch Decantiren und zwar in der Weise, dafs man erst einen Theil des Chlorkalkes auszieht und mit diesem ersten Auszug die nächste Portion behandelt u. s. w. Auf diese Weise gelangt man ohne grofsen Substanzverlust leicht dahin, sich aus einem guten 35 procenthaltigen Chlorkalk eine Lösung darzustellen, die das 25- bis 30fache Volum Sauerstoff entwickelt. Zur Entwickelung im Kleinen bedient man sich am Besten eines geräumigen Kolbens, den man bis zu $^7/_8$ mit der Flüssigkeit anfüllen kann. Für die Entwickelung im Grofsen, zu technischen Zwecken, würden sich gewifs Dampfkessel ganz vorzüglich eignen. Sie gestatten zugleich, den Sauerstoff unter beliebig höherem Druck, als Gebläse, zu verwenden.

Iserlohn, December 1864.

Ueber die Oxydationsproducte des Butylalkohols;

von *C. A. Michaelson**).

Der Butylalkohol wurde bekanntlich 1851 durch Wurtz entdeckt, welcher ihn in käuflichem Amylalkohol auffand. Diesem Chemiker verdankt man fast Alles, was man jetzt über die Aether und die anderen von diesem Alkohol sich ableitenden Verbindungen weifs. Die Darstellung des Butylalkohols im reinen Zustand ist eine ziemlich langwierige Arbeit. Wurtz hat bereits in seiner Abhandlung angegeben, in welcher Weise er ihn aus dem rohen Amylalkohol abschied. Der in dieser Art gewonnene Butylalkohol enthält noch gewöhnlichen Alkohol und Amylalkohol; es ist somit sehr schwierig, ihn lediglich durch wiederholte Rectification vollständig zu reinigen. Es ist mir diefs selbst nach einer grofsen Zahl fractionirter Destillationen nicht gelungen. Besser ist es, wie diefs schon Wurtz angegeben hat, die Flüssigkeit zu Jodverbindungen umzuwandeln; man erhält dann leicht nach einigen Rectificationen reines Jodbutyl, welches bei 117 bis 122° siedet. Bei der Analyse dieses Productes ergab sich die Zusammensetzung :

	gefunden			berechnet
C	26,36	25,88	26,09	26,08
H	4,93	5,12	4,97	4,89.

Man wandelt das Jodbutyl mittelst essigsauren Silbers zu essigsaurem Butyläther um und stellt aus diesem durch Kochen mit Kalilösung den Butylalkohol dar. Eine kleine Menge des letzteren gab nach dem Entwässern erst mit Baryt

*) Compt. rend. LIX, 442.

und dann mit Natrium folgende, der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ nahe entsprechende Zahlen :

	gefunden	berechnet
C	65,06	64,86
H	13,47	13,51.

12 Theile reiner Butylalkohol wurden in kleinen Portionen einem Gemische von 20 Th. Schwefelsäure und 15 Th. in Wasser gelöstem zweifach-chromsaurem Kali zugesetzt. Das Gemisch erhitzte sich von selbst, und eine Flüssigkeit ging in die Vorlage über. Man braucht erst gegen das Ende der Operation zu erwärmen. Es entwickelt sich namentlich in dem Anfang derselben ein Gas, welches ich in Kalkwasser leitete; es brachte einen Niederschlag hervor, welcher alle Eigenschaften des kohlensauren Kalks zeigte.

Die bei der Operation resultirende Flüssigkeit wurde destillirt. Es blieb noch bei 100° eine erhebliche Menge unangegriffenen Butylalkohols rückständig. Das unterhalb 100° aufgesammelte Product wurde nach Behandlung mit Chlorcalcium und Bleioxyd einer Reihe fractionirter Destillationen unterworfen. Der Siedepunkt erniedrigte sich hierbei bedeutend, und es wurde eine bei 59 bis 61° siedende Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung des Propionylaldehyds, C_3H_6O, ergab :

	gefunden		berechnet
C	61,90	62,24	62,07
H	10,55	10,62	10,37.

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab die Zahl 2,06; die theoretisch berechnete Dampfdichte ist = 2,01. — Diese Resultate wurden noch weiter bestätigt durch Erhitzen des Aldehyds mit Silberoxyd und Wasser in einer geschlossenen Röhre. Mittelst Wasser liefs sich ein Salz ausziehen, welches getrocknet die Zusammensetzung des propionsauren Silbers ergab :

	gefunden	berechnet
Ag	59,55	59,66.

Die oberhalb 70° aufgesammelten Producte wurden destillirt. Die Analyse einer Flüssigkeit, die zwischen 70 und 77° übergegangen und noch einigemale rectificirt worden war, ergab eine der des Butyrylaldehyds C_4H_8O nahe kommende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet
C	65,56	66,66
H	11,32	11,11.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Butyrylaldehyds nicht genau, aber die von mir erhaltene Menge der Substanz war nicht hinreichend um eine neue Rectification zu gestatten. Der Siedepunkt und die Analyse lassen übrigens keinen Zweifel über die Natur der Flüssigkeit, abgesehen davon dafs die Theorie die Bildung des Butyrylaldehyds fordert.

Die Bleisalze, welche durch Behandlung der Aldehyde mit Bleioxyd erhalten wurden, wurden in Wasser gelöst und das Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt; schliefslich wurden die Säuren mit kohlensaurem Silber gesättigt. Die Analyse des in dieser Art dargestellten Silbersalzes ergab 57,35 pC. Ag. Das buttersaure Silber enthält 55,95, das propionsaure enthält 59,66 pC. Ag. Die untersuchte Substanz war somit ein Gemenge dieser beiden Salze, wie diefs nach der Bildung der beiden Aldehyde zu erwarten war.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dafs der Butylalkohol bei der Behandlung mit einer Lösung von zweifachchromsaurem Kali und Schwefelsäure zwei Aldehyde : Propionylaldehyd und Butyrylaldehyd, und drei Säuren : Propionsäure, Buttersäure und Kohlensäure, entstehen läfst. Die Chromsäure greift nicht nur den Wasserstoff an, sondern

auch einen Theil des Kohlenstoffs, welcher zu Kohlensäure umgewandelt wird.

Diese Untersuchungen sind in Wurtz' Laboratorium ausgeführt worden.

Untersuchungen über *Zucker* und *zuckerähnliche Körper*;

von *L. Carius.*

1) Ueber die *Phycite.*

Zur Aufnahme der Untersuchung, deren Resultate die folgende Mittheilung enthält, wurde ich besonders durch den Wunsch veranlafst, einen einfachen Zusammenhang unter den bis jetzt bekannten Alkoholgruppen der allgemeinen Formel $\Theta_x C_n H_{2n+2}$ und den bis jetzt gewöhnlich als *Zuckerarten* oder *zuckerähnliche Körper* bezeichneten Substanzen aufzufinden. Der Nachweis eines solchen Zusammenhanges dieser Körperclassen, z. B. die durch einfache Reactionen ausgeführte Synthese s. g. zuckerähnlicher Körper, würde von besonderem Interesse sein, indem dadurch wahrscheinlich ihre chemische Natur endlich festgestellt und auch die Möglichkeit der Synthese der eigentlichen Zucker durch einfache Reactionen nachgewiesen werden würde.

Es war mein Wunsch, bei dieser Untersuchung von einem Körper auszugehen, der zur Synthese eines natürlich vorkommenden zuckerähnlichen Körpers führen könnte. Leider ist aber das Material für diesen Zweck sehr mühsam und theuer zu beschaffen. Ich zog daher vor, bei dieser *ersten*

Untersuchung von einem der Propylgruppe angehörenden Körper auszugehen, bei denen das erwähnte Hindernifs nicht vorliegt, und wodurch ich zur Synthese eines dem *Phycit* homologen Körpers zu gelangen hoffte.

Es ist mir diefs vollständig gelungen, indem die Untersuchung die Synthese eines dem Phycit der Zusammensetzung nach homologen, in seinen Eigenschaften den Zuckerarten höchst ähnlichen *viersäurigen Alkohols* kennen gelehrt hat.

Nachdem durch diesen ersten Schritt das Allgemeine der Methoden für die Synthese solcher Körper festgestellt ist, ist es nun leicht, auch unter Anwendung des sparsameren Materials die Synthese der Phycites, Mannites und endlich ohne Zweifel auch der eigentlichen Zucker auszuführen.

Es war vorauszusehen, dafs die Chlor- oder Brom-Verbindungen der in solchen zuckerähnlichen Körpern anzunehmenden Radicale, deren Wasserstoffgehalt relativ gering ist, nicht so leicht zu einfachen Reactionen geneigt sein würden, als z. B. die Chloride $Cl_2\Theta_nH_{2n}$. Aufserdem wird im Allgemeinen ihre Darstellung schwierig sein. — Viel mehr Erfolg versprach ich mir von der Darstellung der noch Sauerstoff enthaltenden Chloride, der *s. g.* Chlorhydrine, solcher Körper. Alle bis jetzt bekannten Chlorhydrine zeichnen sich durch die Leichtigkeit, mit der sie einfache Reactionen liefern, aus. Endlich durfte ich hoffen, nach der von mir aufgefundenen Reaction der Addition von Unterchlorigsäurehydrat *) und zwar entweder an einen Kohlenwasserstoff oder einen noch Sauerstoff oder Chlor enthaltenden Körper, die gewünschten Chlorhydrine leicht darstellen zu können.

---

*) Diese Annalen CXXVI, 195.

Als Ausgangspunkte schienen sich besonders zwei Körper zu empfehlen, das *Epichlorhydrin*, $\left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta_3H_5$, und das von Reboul*) aus Trichlorhydrin erhaltene Chlorid $Cl_2\Theta_3H_4$ (Allylendichlorid ?). Es schien mir ohne Zweifel, dafs das Epichlorhydrin sich gegen Unterchlorigsäurehydrat verhalten müsse gemäfs der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_3H_4} \\ H\end{matrix}$, die schon das Radical Θ_3H_4 des viersäurigen Alkohols einschliefst; dafs ferner die genannten beiden Körper die folgenden Reactionen liefern müfsten :

$$1.\quad \left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_3H_4 \\ H\end{matrix} + \Theta\left\{\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_3H_4} \\ H_2\end{matrix}.$$

$$2.\quad Cl_2\Theta_3H_4 + \Theta\left\{\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_3H_4 \\ H\end{matrix}.$$

Ich habe mich auf die Anwendung des Epichlorhydrins allein beschränkt; dasselbe ist leicht zu erhalten, da das Material dazu, Dichlorhydrin, unter Anwendung der von mir beschriebenen Methode **) aus Glycerin und Chlorschwefel in jeder beliebigen Quantität leicht darzustellen ist. Bezüglich der Darstellung des Epichlorhydrins führe ich nur noch an, dafs es weit zweckmäfsiger ist, das Dichlorhydrin nicht, wie Reboul ***) angiebt, mit concentrirter Kalihydratlösung, sondern mit grob gepulvertem Natronhydrat, welches käuflich ist, zu behandeln; man erhält so eine gröfsere Ausbeute.

Dichlorhydrin $\left.\begin{matrix}\Theta_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_3H_4 \\ H_2\end{matrix}$.

Unterchlorigsäurehydrat wirkt nur in ziemlich concentrirter Lösung auf Epichlorhydrin, indem es sich mit dem-

---

*) Diese Annalen, Supplementbd. I, 218.

**) Diese Annalen CXXII, 73.

***) l. c.

selben nach der oben gegebenen Gleichung *1* direct vereinigt. Diese Vereinigung findet unter erheblicher Erwärmung statt, die durch Abkühlung des Gefäfses in kaltem Wasser sorgfältig vermieden werden mufs *).

Man wendet zweckmäfsig etwa ein Viertheil mehr Unterchlorigsäurehydrat an, als der obigen Gleichung entspricht, und in etwa 6 bis 8 pC. haltender Lösung. Dieser Lösung, die in einem mit Glasstöpsel versehenen, vor Licht geschützten Glase enthalten ist, fügt man in kleinen Antheilen unter öfterem Schütteln das Epichlorhydrin hinzu und schüttelt dann das Gemisch noch häufig stark. Nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden pflegt dann der Geruch nach unterchloriger Säure nur noch sehr schwach zu sein, während auch die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Quecksilberoxychlorides farblos erscheint. Es ist dann freilich noch eine erhebliche Menge unterchloriger Säure unverbunden, welche man aber verloren geben mufs, da sich bei längerem Stehen des Gemisches grofse Mengen Chlorgas entwickeln, und zugleich aus noch unverbundenem Epichlorhydrin durch Addition an Chlorwasserstoff Dichlorhydrin des Glycerins erzeugt, dessen Bildung leider niemals ganz vermieden werden kann. Die erwähnte Entwickelung von Chlorgas und Addition von Chlorwasserstoff habe ich bis jetzt bei keinem anderen Additionsversuch dieser Art wahrgenommen; mir scheint, dafs, da ja Chlorwasserstoff in einiger Menge in dieser Lösung nicht vorhanden sein kann, Queck-

*) Den früher von mir über Darstellung der unterchlorigen Säure zum Zwecke solcher Additionen gemachten Angaben habe ich hinzuzufügen, dafs man bei Darstellung gröfserer Quantitäten am besten das Chlorgas im mäfsigen Strome in das unter Wasser aufgeschlemmte Quecksilberoxyd einleitet, während das Gefäfs fortwährend in kaltem Wasser steht und bewegt wird, bis man kein unverändertes Quecksilberoxyd mehr erkennen kann. Das Product, Unterchlorigsäurelösung mit Quecksilberoxychlorid, wird direct verwendet.

silberchlorid und Wasser sich mit Epichlorhydrin zu Dichlorhydrin und Quecksilberoxyd umsetzen, und dieser Procefs die Zersetzung der noch übrigen unterchlorigen Säure ebenfalls unter Mitwirkung von Quecksilberchlorid zu Chlor, Quecksilberoxyd und Wasser veranlafst.

Man filtrirt daher die Lösung, sobald sie farblos geworden, vom Quecksilberoxychlorid, wascht dieses mehrmals mit Wasser, verdünnt die Flüssigkeit und leitet sofort Schwefelwasserstoff ein, bis die unterchlorige Säure zerstört und das Quecksilber ausgefällt ist. Die vom Schwefelquecksilber filtrirte Flüssigkeit sättigt man mit Kochsalz, wodurch sich gewöhnlich schon eine reichliche Menge des neuen Chlorhydrins in Oeltropfen abscheidet. Alsdann schüttelt man wiederholt mit Aether und entfernt aus der abgehobenen ätherischen Lösung den Aether durch Destillation im Wasserbade, zuletzt unter Einleiten von trockener Kohlensäure, wodurch auch das noch vorhandene Wasser entfernt wird. — Das rückständige Chlorid ist noch nicht rein, sondern enthält in allen Fällen obgleich sehr veränderliche Mengen Dichlorhydrin des Glycerins beigemengt; man erhitzt daher längere Zeit unter raschem Einleiten von trockener Kohlensäure auf 160 bis 170°, bis Nichts mehr überdestillirt. Der Rückstand ist eine schwach gefärbte Flüssigkeit, die weiter zu reinigen ich bis jetzt nicht möglich fand.

Das neue Dichlorhydrin ist in der Wärme ziemlich flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur aber von der Consistenz des reinen Glycerins; es ist schwerer als Wasser, besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch nach ranzigem Fett, löst sich leicht in Alkohol, Aether und ziemlich in reinem Wasser, fast nicht in salzhaltigem. — Ueber 200° erhitzt zersetzt es sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure und die Augen angreifender, nach Acroleïn riechender Dämpfe, während eine grofse Menge Kohle zurückbleibt.

Bei der Analyse lieferten 0,3256 Grm. Substanz durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber 0,6428 Chlorsilber und 0,0042 Silber, und durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,3645 Substanz 0,3275 Kohlensäure und 0,1329 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}\right\vert\begin{matrix}\Theta_3H_4\\H_2\end{matrix}$
Kohlenstoff	24,50	24,82
Wasserstoff	4,05	4,14
Chlor	49,20	48,97
Sauerstoff	—	22,07
		100,00.

Das Chlorid wird von Kalihydrat äufserst leicht zersetzt, in wässeriger Lösung nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}\right\vert\begin{matrix}\Theta_3H_4\\H_2\end{matrix} + \left(\Theta\left\vert\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.\right)_2 = (ClK)_2 + \Theta_4\left\vert\begin{matrix}\Theta_3H_4\\H_4\end{matrix}\right. .$$

Dichlorbromhydrin $\left.\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_3H_4\\H\end{matrix}$.

Für die Darstellung einiger Verbindungen war es erwünscht, ein noch sauerstoffärmeres Chlorid als das beschriebene Dichlorhydrin verwenden zu können. Es läfst sich ein solches ohne Zweifel leicht durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat an das Chlorid $Cl_2\Theta_3H_4$ darstellen. Ich habe indessen einen noch einfacheren Weg dazu gefunden.

Gewöhnliches Dichlorhydrin wird durch Brom bei 120° etwa leicht in ein Substitutionsproduct verwandelt, welches das Dichlorbromhydrin desselben viersäurigen Alkohols ist, dem auch das oben beschriebene Dichlorhydrin entspricht :

$$\left.\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\end{matrix}\right\vert\begin{matrix}\Theta_3H_5\\H\end{matrix} + Br_2 = BrH + \left.\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\\B\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_3H_4}\\H\end{matrix} .$$

Zur Darstellung dieser Verbindung füllt man Dichlorhydrin und trockenes Brom genau in dem der Gleichung entsprechenden Verhältnifs in enge, dickwandige Verbrennungsröhren, welche dann mit capillarer Spitze zugeschmolzen und

so lange auf 120° erhitzt werden, bis nach einigen Stunden sich keine Bromdämpfe mehr wahrnehmen lassen. Die Herrichtung der Röhren und Erhitzung mufs sehr sorgfältig geschehen und die Röhren nicht weiter als zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ gefüllt sein, da sie sonst fast sicher explodiren *). Die völlig erkalteten Röhren öffnet man vorsichtig durch Aufblasenlassen in der Flamme der äufsersten capillaren Spitze. Nachdem man zuletzt durch gelindes Erwärmen im Strome trockener Kohlensäure die Bromwasserstoffsäure völlig entfernt hat, ist die Verbindung rein, wenn Brom und Dichlorhydrin genau im richtigen Verhältnifs angewandt worden waren; da letzteres natürlich sehr schwierig ist und durch Destillation eine Trennung von etwa beigemengtem Dichlorhydrin nicht gelingt, so ist die Verbindung schwer völlig rein zu erhalten.

Die Verbindung ist eine ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit von scharfem Geruch; ihr Dampf reizt heftig zu Thränen. Bei 160° beginnt sie unter starker Entwickelung von Brom- und Chlorwasserstoff zu destilliren; ein kleiner Theil destillirt dabei unzersetzt, die Hauptmasse wird aber zersetzt, wobei eine grofse Menge kohliger Substanz zurückbleibt.

Die Verbindung ist in reinem Wasser nicht unlöslich, und erleidet unter Wasser eine langsame Zersetzung unter

*) Diese Gefahr scheint hier besonders durch geringe Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit bedingt zu sein. Nimmt man an, letztere sei gar nicht vorhanden, so würde bei Anwendung von 20 Grm. Brom in einem Rohr mit 50 CC. freiem Raum nach beendigter Reaction bei *gewöhnlicher* Temperatur schon ein Druck von etwa *60* Atmosphären herrschen, welchem die angewandten Röhren gar nicht widerstehen könnten. Unter dem bedeutenden Drucke ist nun der gröfste Theil der Bromwasserstoffsäure in der Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck sehr wenig davon zurückhält, absorbirt. Das Volumen dieser Absorption ist um $^1/_8$ gröfser als das der nach dem Austreiben der Bromwasserstoffsäure rückständigen Flüssigkeit.

Bildung von Brom- und Chlorwasserstoff. Die Analyse der Substanz durch Oxydation im zugeschmolzenen Rohre durch Salpetersäure bei Gegenwart von salpetersaurem Silber ergab :

	Angewandt	Chlor- und Bromsilber	Metallisches Silber
1.	0,4526	1,0218	0,0052
2.	0,2568	0,5776	0,0035

	Gefunden 1.	Gefunden 2.	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl_2 \\ Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_4 \\ H\end{matrix}$
Chlor und Brom	72,32	72,16	72,59

Die Verbindung verhält sich gegen Alkalien wie das Dichlorbromhydrin des viersäurigen Alkohols der Propylreihe; sie eignet sich sehr gut zur Darstellung desselben oder seiner Verbindungen, und zersetzt sich mit Kali- oder Barythydrat nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl_2 \\ Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_4 \\ H\end{matrix} + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}K \\ H\end{matrix}\right.\right)_3 = BrK + (ClK)_2 + \Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4 \\ H_4\end{matrix}\right.$$

Alkohol $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4 \\ H_4\end{matrix}\right.$, *Propyl-Phycit.*

Zur Darstellung dieses dem Phycit homologen Körpers habe ich hauptsächlich das zuerst beschriebene Dichlorhydrin desselben, aber auch das Dichlorbromhydrin benutzt. Die Methode der Darstellung bleibt für beide Chlorverbindungen dieselbe. Man löst das Chlorid in dem dreifachen Volum Alkohol, mischt mit etwa dem 10fachen Volum Wasser, und setzt allmälig in Wasser aufgeschlämmtes Barythydrat hinzu und zwar in folgenden Verhältnissen :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2 \\ Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_4 \\ H_2\end{matrix} + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}Ba \\ H\end{matrix}\right.\right)_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix}\Theta \\ Cl_2 \\ Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_4 \\ H\end{matrix} + \left(\Theta\left\{\begin{matrix}Ba \\ H\end{matrix}\right.\right)_5$$

Man wendet also jedenfalls einen Ueberschufs von $(BaH\Theta)_2$ auf je 1 Mol. des Chlorides an, da sonst die Zersetzung kleiner Mengen desselben erst durch langes Erhitzen vollständig werden würde. Wenn die durch Zusatz des Baryt-

hydrats stattgefundene Erwärmung nachläfst, erwärmt man im Wasserbade bis der Geruch des Chlorides verschwunden ist, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark färbt, und viel Alkohol zerstört wird, wenn zu hoch oder zu lange erwärmt wurde.

Zur Trennung des Alkohols von dem Chlorbaryum kann man nicht die Schwerlöslichkeit des letztern im Aethylalkohol benutzen, da es sich sehr unvollkommen abscheidet und viel von der neuen Verbindung zurückhält. — Die einzige zweckmäfsige Methode für diesen Zweck ist folgende : Man fällt den Baryt durch Schwefelsäure aus, neutralisirt die Flüssigkeit alsdann mit kohlensaurem Blei unter Vermeidung eines Ueberschusses, filtrirt, wascht das Chlorblei oder dieses und Bromblei mit wenig Wasser aus, fällt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff das noch gelöste Blei und darauf durch sehr vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Silber das Chlor aus. Das Filtrat vom Chlorsilber mufs sofort nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um etwa gelöstes Silber abzuscheiden. Die abfiltrirte Lösung des neuen Alkohols ist gewöhnlich ganz farblos, andernfalls behandelt man sie mit Thierkohle. Sie wird auf dem Wasserbade völlig abgedampft, wobei ein farbloser fester Rückstand bleibt, der indessen noch Blei enthaltende Alkohol; durch Auflösen dieses Rückstandes in wasserfreiem Weingeist und Verdampfen des letztern aus dem Filtrat erhält man ihn rein; wird der in Weingeist unlösliche bleireiche Rückstand in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, abgedampft und der Rückstand abermals mit absolutem Weingeist ausgezogen, so erhält man eine neue Menge des Alkohols.

War das zur Darstellung verwandte Chlorhydrin nicht frei von gewöhnlichem Dichlorhydrin, so enthält der Alkohol Glycerin beigemengt. In diesem Falle fällt man aus der wie

oben vom Chlor oder diesem und Brom und vom Baryum befreiten Lösung durch nicht überschüssiges basisch-essigsaures Blei den neuen Alkohol aus, wascht die als ziemlich dichter Niederschlag entstandene Verbindung $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\H_2Pb\end{matrix}\right.$ mit der möglichst kleinsten Menge Wasser völlig aus, vertheilt in Wasser, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und trennt aus dem durch Verdampfen des Filtrates gewonnenen Alkohol die letzten Mengen Blei in der oben beschriebenen Weise ab.

Der neue Alkohol ist eine amorphe, feste, zähe, farblose Substanz. Ich habe ihn auf keine Weise krystallisirt erhalten können, sobald er nach der angegebenen Methode dargestellt war; wendet man indessen zur Entfernung des Chlors aus der durch Zersetzung eines der Chloride mit Barythydrat erhaltenen Lösung nur kohlens. Silber an, oder fällt direct Baryum und Chlor durch schwefels. Silber, so erhält man eine in anderen Eigenschaften dem Alkohol scheinbar ganz gleiche Substanz, die bei längerem Stehen im luftverdünnten Raume zu einer weifsen strahligen Krystallmasse erstarrt. Die Analyse dieser Krystalle gab Zahlen, die mit der Formel $C_3H_6\Theta_4$ sehr nahe übereinstimmen, und es scheint mir danach kein Zweifel, dafs sie ein Oxydationsproduct des Alkohols, durch die länger dauernde Einwirkung des Silbersalzes entstanden, ist, oder neben dem Alkohol enthält.

Der Alkohol zieht rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet eine dickflüssige klebrige Lösung; auch in Weingeist löst er sich leicht auf; er schmeckt sehr süfs. Er läfst sich auf 150° erhitzen, ohne verändert zu werden, und verflüchtigt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung, die Hauptmasse zersetzt sich aber dabei unter Zurücklassung von Kohle.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

	1.*)	2.*)	3.**)
Angewandt	0,3215	0,2856	0,3658
Kohlensäure	0,3902	0,3478	0,4452
Wasser	0,2240	0,1862	0,2430.

	Gefunden			Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right.$
	1.	2.	3.	
Kohlenstoff	33,10	33,21	33,19	33,34
Wasserstoff	7,74	7,25	7,38	7,41
Sauerstoff	—	—	—	59,25
				100,00.

Das chemische Verhalten dieses neuen Alkohols ist im höchsten Grade dem der zuckerähnlichen Körper analog. Die Stelle, welche ihm im System gebührt, ist durch seine Entstehung und Reactionen sicher bezeichnet; ob er aber wirklich dem Phycit $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right.$ homolog ist, läfst sich erst sicher nachweisen durch Synthese des letztern nach ähnlichem Verfahren, wie ich es hier benutzt habe. Ich halte sogar für wahrscheinlich, dafs die natürlich vorkommenden Zuckerarten und zuckerähnlichen Körper in vielen Fällen *physikalisch* verschieden von den etwa synthetisch dargestellten sein werden. Da indessen durch die Darstellung dieses neuen Alkohols die Möglichkeit der Darstellung einer homologen Reihe solcher viersäuriger, den Zuckern ähnlicher Alkohole dargethan ist, so halte ich für passend, diese allgemein als *Phycite*, und den beschriebenen Körper als den *Propylphycit* zu bezeichnen.

Der Propylphycit wird ähnlich den Zuckerarten durch Säuren und Alkalien und oxydirende Substanzen sehr leicht

*) Aus dem Dichlorhydrin $\begin{matrix}\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\H_2\end{matrix}\right.$ dargestellt.

**) Aus dem Dichlorbromhydrin $\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\\Br\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\H\end{matrix}\right.$ dargestellt.

verändert. Dampft man z. B. eine wässerige Lösung desselben, die auch nur wenige Procente des vorhandenen Alkohols an Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder selbst Essigsäure enthält, im Wasserbade ab, so bräunt sie sich, scheidet humusartige Körper ab und der gröfste Theil des Alkohols wird in kohlige Massen verwandelt. Bei Digestion mit Salzsäure bildet sich in kleiner Menge zugleich ein braungefärbter chlorhaltiger Körper. Oder erhitzt man eine Lösung des Alkohols mit Kali- oder Baryt-Hydrat zum Sieden, so bilden sich ebenfalls braune humusartige Zersetzungsproducte.

Der Propylphycit verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Kalihydrat, wobei sich eine blaue Lösung bildet, die beim Kochen auch dann kein Kupferoxydul abscheidet, wenn der Propylphycit vorher längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht worden war. Aus neutraler Silberlösung scheidet er beim Kochen, und aus der mit überschüssigem Ammoniak versetzten schon nach kurzem Stehen in der Kälte metallisches Silber ab. — Verdünnte Salpetersäure oxydirt den Propylphycit bei vorsichtiger Behandlung unter Bildung einer neuen Säure :

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_4\\ \mathrm{H}_4\end{matrix}\right. + \Theta_2 = \Theta\mathrm{H}_2 + \Theta_4\left\{\begin{matrix}\overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{C}_3\mathrm{H}_2\Theta}\\ \mathrm{H}_4\end{matrix}\right. ;$$

bei stärkerer Einwirkung entsteht Oxalsäure.

Der Propylphycit enthält 4 At. Wasserstoff im Molecul, die durch Metalle oder zusammengesetzte Radicale ersetzt werden können. Dabei scheint er besonders leicht 2 At. Wasserstoff ersetzen zu lassen, die beiden anderen schwieriger. Die Untersuchung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen hat indessen gezeigt, dafs man aus diesem Grunde der verschieden leichten Ersetzbarkeit den beiden Paaren Wasserstoffatome keine verschiedene chemische Bedeutung oder gar verschiedene Lagerung im Molecul des Alkohols beilegen kann, und dafs der Alkohol ein wirklich *viersäuriger* ist.

Der Propylphycit löst in concentrirter Lösung Kalk- oder Baryt-Hydrat oder Bleioxyd und sogar kohlensaures Blei- oder Silberoxyd zu klaren Flüssigkeiten, von denen die silberhaltige aber sehr bald unter Reduction von Silber zersetzt wird. Die Calcium, Baryum oder Blei enthaltenden Lösungen werden durch Alkohol weifs voluminös gefällt; die Fällungen lösen sich in Wasser und werden durch Kohlensäure zersetzt. Die Bleiverbindung wird in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff nie ganz vollständig zersetzt,, so dafs aus dem Filtrate durch Schwefelammonium noch etwas Schwefelblei gefällt wird.

Basisch-essigsaures Blei oder eine schwach ammoniakalische Silberlösung bringen in der Lösung des Propylphycits voluminöse weifse Fällungen hervor, von denen die Silberverbindung sich in Ammoniak löst, und in dieser Lösung oder auch für sich sehr bald metallisches Silber abscheidet. Die Bleiverbindung ist die best characterisirte Metallverbindung des Alkohols.

Zur Darstellung dieser *Bleiverbindung* wird die Lösung des Propylphycits mit s. g. Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren versetzt, und der anfangs sehr voluminöse, aber bald körnig werdende Niederschlag sorgfältig vor Kohlensäure geschützt mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen. — Die Verbindung ist ein fast weifses, unter dem Mikroscop undeutlich krystallinisches Pulver; mit Wasser gekocht, löst sich darin unter Abscheidung einer stark gefärbten bleireicheren Substanz eine bleiärmere Verbindung.

Zur Analyse wurde die Verbindung frisch dargestellt in Glasröhren gefüllt im Wasserstoffgasstrom bei 80° getrocknet, bis sie ihr Gewicht nicht mehr änderte. Die Resultate sind :

	1.*)	2.**)	3.**)
Angewandt	0,3961	0,5010	0,3090
Schwefelsaures Blei	0,3859	0,4870	0,3004.

Ferner gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,4125 Grm. Substanz*) 0,1717 Kohlensäure und 0,0817 Wasser.

	1.	2.	3.	Berechnet nach der Formel $\Theta_4 \begin{cases} \mathrm{G_8H_4} \\ \mathrm{H_2Pb} \end{cases}$
Kohlenstoff	11,35	—	—	11,50
Wasserstoff	2,20	—	—	1,92
Blei	66,59	66,43	66,43	66,15
Sauerstoff	—	—	—	20,43
				100,00.

Die Verbindung enthält also 2 At. H des Alkohols durch 1 At. Pb ersetzt; höchst wahrscheinlich besitzt die ähnlich dargestellte Silberverbindung die analoge Zusammensetzung während die oben beschriebenen, in Wasser löslichen Metallverbindungen weniger Metall enthalten.

Der Propylphycit löst sich in Schwefelsäurehydrat unter Erwärmung und bei Vermeidung derselben ohne Färbung auf. Giefst man die Lösung in kaltes Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und verdampft das Filtrat, so erhält man ein amorphes Baryumsalz in rissigen durchscheinenden Massen. Dasselbe bietet aber in seinen Eigenschaften keine Garantie für seine Reinheit, da es sich selbst beim Verdampfen seiner Lösung im luftverdünnten Raume unter Abscheidung von körnigem schwefelsaurem Baryt zersetzt. — Da ich auch kein anderes Salz der *Propylphycit-Schwefelsäure* krystallisirt erhalten konnte, so habe ich sie nicht analysirt.

Einfach-salpetersaurer Propylphycitäther $\Theta_4 \begin{cases} \mathrm{G_8H_4} \\ \mathrm{H_3(N\Theta_2)} \end{cases}$. — Propylphycit löst sich in Salpetersäurehydrat unter Erwär-

*) Der Propylphycit war aus dem Dichlorhydrin dargestellt.

**) Ebenso aus dem Dichlorbromhydrin.

mung und Bildung dieser Nitroverbindung, die durch Wasser aus der Lösung abgeschieden wird. Mehr als 1 At. H wird dabei in dem Alhohol nicht ersetzt, auch wenn die Lösung in Salpetersäure mit ihrem Volum Schwefelsäurehydrat gemischt wird; macht man diesen Zusatz, so scheiden sich erst nach längerer Zeit Oeltropfen der Verbindung aus, und nach mehrtägigem Stehen fällt dann Wasser aus der darunter befindlichen Lösung eine fast feste Substanz, welche der *zweifach-salpetersaure Aether* zu sein scheint.

Zur Darstellung des Aethers tropft man eine kaum flüssige Lösung des Propylphycits in rauchende Salpetersäure, die abgekühlt und stark bewegt wird; es ist zweckmäfsig, einen grofsen Ueberschufs der Säure anzuwenden. Die Lösung giefst man dann in ihr mehrfaches Volum kaltes Wasser, wascht die in der Ruhe abgeschiedene zähe Flüssigkeit und trocknet sie im luftverdünnten Raume.

Der Aether ist eine farblose, geruchlose, fast feste zähe Masse, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; er ist bei 100° flüssig, destillirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen grofsentheils unverändert und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, dabei einen starken Geruch nach Moschus verbreitend. Bei sehr raschem Erhitzen zersetzt er sich plötzlich, aber ohne Explosion. Durch langes Erhitzen mit Wasser wird er unter Entwickelung salpetriger Dämpfe allmälig zersetzt, indem sich eine Lösung bildet, die, wie es scheint, dieselbe Säure enthält, welche auch durch Oxydation des Propylphycits entsteht. — Zink und Salzsäure bilden mit dem Aether in alkoholischer Lösung Chlorammonium und Propylphycit.

Die Analyse des Aethers durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff und Bestimmung des Stickstoffs als Gas gab folgende Resultate :

0,3050 Grm. Substanz lieferten 0,2620 Kohlensäure und 0,1274 Wasser.

0,3685 Grm. Substanz gaben :

Stickstoff in CC.	°C.	Druck	Vol. b. 0° u. 0,m76
42,907	6,2	0,4985	27,519.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_8H_4\\H_8(N\Theta_2)\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	23,43	23,53
Wasserstoff	4,64	4,57
Stickstoff	9,38	9,15
Sauerstoff	—	62,75
		100,00.

Essigsaurer Propylphycitäther. — Löst man wasserfreien Propylphycit in Essigsäurehydrat und erwärmt die Lösung im geschlossenen Rohre mehrere Tage lang auf 100°, neutralisirt die braune Lösung alsdann mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Aether, so erhält man nach Entfernung des Aethers durch Destillation und Trocknen der rückständigen Flüssigkeit im luftverdünnten Raume eine sehr dicke Flüssigkeit in kleiner Menge. Dieselbe ist ziemlich löslich in Wasser, specifisch schwerer als letzteres, besitzt einen bitteren Geschmack und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar. Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, wonach sie der zweifach-essigsaure Aether $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_3H_4\\H_2(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right.$ mit einer Beimengung von einigen pC. des dreifach- oder vierfach-essigsauren Aethers ist. — Erhitzt man diese Flüssigkeit von Neuem mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, so erhält man aus der wieder stark gebräunten Lösung durch dieselbe Behandlung wie oben eine ziemlich dünne Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei einer Temperatur gegen 300° unzersetzt destillirt und sich gegen Barythydrat verhält, wie der im Folgenden beschriebene zweifach-essigsaure Aether. Diese letztere Flüssigkeit ist ohne Zweifel der *vierfach*-essig-

saure Aether des Propylphycits, $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ (C_2H_3\Theta)_4 \end{matrix} \right.$. Seine Darstellung ist indessen mit so grofsem Verluste an Material verbunden, dafs ich bis jetzt nicht im Stande war, ihn in zur Analyse genügender Reinheit zu erhalten.

Den *zweifach-essigsauren Propylphycitäther*, $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ H_2(C_2H_3\Theta)_2 \end{matrix} \right.$ erhält man rein, durch Behandlung des Dichlorhydrins $\begin{matrix} \Theta_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ mit essigsaurem Natron und seinem gleichen Volum Eisessig bei 100°. Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Reaction beendigt, und man kann aus der schwach gebräunten Masse nach oben angegebenem Verfahren den Aether rein erhalten. Die Flüssigkeit darf nicht mit Chlorcalcium zusammengebracht werden, da sie dasselbe reichlich löst, sondern mufs im stark luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet werden.

Man erhält eine sehr zähe, in der Wärme flüssigere Verbindung, die sich in Wasser reichlich löst und selbst Wasser auflöst; sie verdampft bei vorsichtigem Erhitzen an der Luft völlig, ist aber im Destillationskölbchen nicht unzersetzt destillirbar. Sie schmeckt bitter.

Die Analyse der Substanz gab durch Verbrennen mit chromsaurem Blei aus 0,2215 Grm. Substanz 0,3563 Kohlensäure und 0,1286 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ H_2(C_2H_3\Theta)_2 \end{matrix} \right.$
Kohlenstoff	43,86	43,75
Wasserstoff	6,45	6,25
Sauerstoff	—	50,00
		100,00.

Der zweifach-essigsaure Aether wird durch Barytwasser bei 100° sehr leicht zersetzt. Fällt man aus der erhaltenen Lösung den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, so lie-

fert das Filtrat nach dem Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol eine rückständige Salzmasse, die aus Wasser umkrystallisirt reines essigsaures Baryum ist. Wird die alkoholische Lösung durch Schwefelsäure von geringen Mengen Baryt befreit und verdampft, so bleibt reiner Propylphycit zurück, der an seinem Verhalten gegen Blei- und Silbersalze sicher erkannt werden kann.

Ich theile endlich noch einige Versuche mit, welche ich angestellt habe, in der Meinung aus dem Dichlorbromhydrin die essigsauren Aether leicht darstellen zu können, was sich nicht bestätigte.

Erhitzt man ein Gemenge von Dichlorbromhydrin mit essigsaurem Natron und Eisessig, so findet erst bei etwa 140° Zersetzung statt. Beim Oeffnen des erkalteten Rohres entweicht ein schwer brennbares Gas, welches Kohlensäure enthält, der Rückstand ist Chlor- und Brom-Natrium und eine feste kohlige Masse; zieht man diese mit Aether aus und schüttelt die Lösung mit kohlensaurem Natron zur Entfernung gelöster Essigsäure, so bleibt nach Abdestilliren des Aethers eine stark nach *Phenylalkohol* riechende Flüssigkeit, welche in der That dieser allein oder doch nur wenig verunreinigt ist. Die erhaltene Flüssigkeit gab in Schwefelsäure gelöst nach Neutralisation der verdünnten Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum ein Filtrat, welches mit Eisenchlorid die bekannte Reaction der Phenylschwefelsäure zeigte. — Ein eben so ungünstiges Resultat lieferte die Zersetzung des Dichlorbromhydrins mit essigsaurem Silber bei Gegenwart von Essigsäurehydrat; sie findet schon bei etwa 80° statt, und es bildet sich dabei neben Chlor- und Bromsilber eine kleine Menge eines Essigsäureäthers; die gröfste Menge der Substanz wird aber unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Phenylalkohol konnte im letzten Falle nicht beobachtet werden. Seine Entstehung bei der ersten Reaction kann ich bis jetzt nicht einfach erklären; da die Menge, in der er auftritt, aber nicht unbedeutend ist, so scheint sie doch auch auf einer nicht sehr complicirten Zersetzung zu beruhen.

Triäthyläther des Propylphycits, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_4\\ \mathrm{H}(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_5)_3\end{matrix}\right.$. — Man stellt diese Verbindung dar durch allmäliges Eintragen von Dichlorbromhydrin, welches mit seinem dreifachen Volum Alkohol gemicht ist, in eine verdünnte Lösung von Natriumalkoholat, die in kaltes Wasser eingesetzt ist. Eine Lösung von Natronhydrat in absolutem Alkohol bildet viel weniger Aether; Natrium und Dichlorbromhydrin müssen im Verhältnifs von $\mathrm{Na}_4 : \left.\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{Cl}_2\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\mathrm{C}_3\mathrm{H}_4\\ \mathrm{H}\end{matrix}$ angewandt werden. — Eine noch leichtere Darstellungsmethode beruht darauf, dafs man das Dichlorbromhydrin mit wasserfreiem Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt. Es entsteht der Triäthyläther neben Brom- und Chloräthyl, Aethyloxyd und Wasser. Man destillirt die Flüssigkeit bis der Siedepunkt 100° zu überschreiten anfängt, mischt den Rückstand mit Alkohol und setzt auf 1 Mol. verbrauchtes Dichlorbromhydrin noch das Alkoholat von 1 At. Na hinzu, um so die letzten Mengen des Chlorids zu zersetzen. — In beiden Fällen erhält man eine schwach gebräunte Lösung, und darunter das durch die Reaction ausgeschiedene Chlor- und Brom-Natrium. Man läfst dieselbe zu sicherer Beendigung der Reaction am Besten über Nacht stehen, da durch Erwärmen eine stärkere Bräunung veranlafst werden würde. Die Lösung wird nun mit Salzsäure schwach angesäuert und der gröfste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser bis zur Lösung des Chlornatriums vermischt, wiederholt mit Aether geschüttelt, und der Aether aus den abgehobenen ätherischen Lösungen

abdestillirt. Dabei bleibt eine noch sehr viel Alkohol und Wasser enthaltende Flüssigkeit, aus der man den Triäthyläther *nur* durch fractionirte Destillation rein erhalten kann.

Der Triäthyläther ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruche; er löst sich reichlich in Wasser, auch in kochsalzhaltigem, noch leichter aber in Kalihydratlösung; letztere Lösung bräunt sich besonders beim Erwärmen stark. Der Aether löst Chlorcalcium in reichlicher Menge zur dicken Flüssigkeit.

Der Siedepunkt der Verbindung (nach den Angaben von H. Kopp hinsichtlich des aus dem Gefäfs hervorragenden Quecksilberfadens corrigirt) liegt bei 192°,8 C. (192,8 bis 193°,8) bei $0^{m},7583$ Barometerstand. Die Verbindung ist schwerer als Wasser *).

Die Resultate der Analyse durch Verbrennen mit chromsaurem Blei sind folgende :

0,2645 Grm. Substanz gaben 0,5449 Kohlensäure und 0,2514 Wasser.

---

*) Die physikalischen Eigenschaften dieses Aethers, dessen spec. Vol. ich bestimmen werde, scheinen mir von besonderem Interesse zu sein. Die Zusammensetzung desselben weicht nämlich nur sehr wenig von der des Diäthyläthers des Propylglycerins, $\Theta_3\left\{\begin{matrix}\Theta_3H_5\\(\Theta_2H_5)_2H\end{matrix}\right.$, ab (0,57 pC. Kohlenstoff); beide Körper sind aber chemisch sehr ähnliche Verbindungen. Da, wie H. Kopp nachgewiesen hat, metamere Körper, wenn sie chemisch ähnlich sind, *gleiche* spec. Vol. haben, so wäre es denkbar, dafs chemisch ähnliche nur nahe gleich zusammengesetzte Körper *nahe gleiche* spec. Vol. haben. Sollte sich diefs wirklich bestätigen, dann würde es wahrscheinlich sein, dafs bei chemisch ähnlichen Körpern das spec. Vol. allein von der procentischen Zusammensetzung abhängig wäre. — Für jetzt mache ich nur noch darauf aufmerksam, dafs der Siedepunkt des Diäthylins des Glycerins 191° (nach Berthelot) dem des Triäthylins des Propylphycits 192°,8 ebenfalls sehr nahe liegt.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_3H\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	56,18	56,24
Wasserstoff	10,56	10,42
Sauerstoff	—	33,34
		100,00.

Eine Bestimmung der Dampfdichte des Aethers nach der Methode von Gay-Lussac gab folgende Resultate :

Angewandt Grm.	Vol. d. Dampfes in CC.	°C.	Corrig. Druck	Vol. bei 0° u. 0^m,760 Druck
0,1254	60,220	310°,0	0,3822	14,287.

Daraus ergiebt sich das spec. Gewicht des Dampfes zu 6,79; das für die Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_3H\end{matrix}\right.$ berechnete ist 6,65.

Im Molecul der beschriebenen Verbindung ist noch 1 At. H ersetzbar; in der That entwickelt der Aether mit Natrium gelinde erwärmt lebhaft Wasserstoff unter Bildung einer in der Wärme flüssigen, durchscheinenden, fast farblosen Masse, auf welche Natrium endlich nicht mehr wirkt. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_3Na\end{matrix}\right.$, wie sich aus ihrem Verhalten gegen Jodäthyl ergiebt. Sie ist in Wasser löslich und nimmt Wasser aus der Luft auf, indem sie sich aber sofort braun färbt. Mit Jodäthyl zersetzt sie sich schon in der Kälte allmälig nach der Gleichung :

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_3Na\end{matrix}\right. + JC_2H_5 = JNa + \Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right..$$

Teträthyläther des Propylphycits, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right.$. — Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich zuletzt bei 120° so lange Natrium auf den Triäthyläther einwirken lassen, als noch Wasserstoff entwickelt wurde, und alsdann die der obigen Gleichung entsprechende Menge von Jodäthyl zugefügt. Nach kurzem Erhitzen war die Reaction beendigt und

konnte der Teträthyläther durch Destillation rein erhalten werden.

Der Teträthyläther ist eine ziemlich dünne, farblose Flüssigkeit, welche deutlicher als der Triäthyläther den eigenthümlichen Geruch nach über seinen Schmelzpunkt erhitztem Zucker besitzt. Er siedet zwischen 150 bis 160°.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,2412 Grm. des Aethers 0,5298 Kohlensäure und 0,2444 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	59,91	60,01
Wasserstoff	11,26	10,91
Sauerstoff	—	29,09
		100,00.

Zweifach-essigsaurer Diäthylpropylphycitäther,

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_2(C_2H_3\Theta)_2.\end{matrix}\right.$$

— Diese Verbindung entsteht durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohre von dem oben beschriebenen Triäthyläther mit seinem dreifachen Volum Essigsäurehydrat.

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_3H\end{matrix}\right.+\left(\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right.\right)_2=\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_2(C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right.+\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right.+(\Theta H_2)_2.$$

Bei stärkerem Erhitzen geht diese Reaction aber weiter und man erhält eine Verbindung von höherem Siedepunkt, ohne Zweifel wohl den vierfach-essigsauren Propylphycitäther. — Man isolirt den neuen Aether, wie oben für den zweifach-essigsauren Propylphycitäther angegeben ist.

Der Aether ist eine dicke, farblose Flüssigkeit von dem Geruch des Triäthyläthers; er siedet bei 210° etwa.

Durch Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,3020 Grm. Substanz 0,5888 Kohlensäure und 0,2212 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_2(C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	53,18	53,22
Wasserstoff	8,14	8,06
Sauerstoff	—	38,71
		100,00.

Der Aether wird durch Kochen mit Barythydrat sehr leicht zerlegt, es entsteht essigsaures Baryum und eine in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit, die mit basisch-essigsaurem Blei einen ähnlichen Niederschlag giebt und Silber ähnlich reducirt wie der Propylphycit selbst; sie ist wahrscheinlich der Diäthyläther des letzteren, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\(C_2H_5)_2H_2\end{matrix}\right.$.

Propylphycitsäure $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{C_3H_2\Theta}\\H_4\end{matrix}\right.$.

Diese neue Säure entsteht nach der oben gegebenen Gleichung durch Oxydation des Propylphycits, zu welchem Alkohol sie in derselben Beziehung steht, wie die Glycerinsäure zum Glycerin u. s. w.; auch bei langem Kochen von salpetersaurem Propylphycitäther mit Wasser bildet sie sich.

Zur Darstellung löst man Propylphycit in so viel mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dafs der nach der Gleichung $(NH\Theta_3)_2 = N_2\Theta_3 + \Theta H_2 + \Theta_2$ freiwerdende Sauerstoff bei der Oxydation völlig verbraucht würde, erwärmt die Lösung allmälig und nach Aufhören der heftigeren Reaction so lange im Wasserbade, bis kein Gas mehr entwickelt wird, dampft endlich die saure Flüssigkeit im Wasserbade ab, löst den Rückstand in Wasser, dampft nochmals ab, und wiederholt diefs so oft, bis alle Salpetersäure entfernt ist. — Die rückständige Masse wird zur Entfernung von etwas Oxalsäure in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und das auf

ein kleines Volum verdampfte Filtrat dann mit Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag mit Alkohol gewaschen ist das reine Baryumsalz der neuen Säure.

Die aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene Propylphycitsäure stellt nach dem Abdampfen in gelinder Wärme eine farblose, amorphe, sehr saure Substanz dar, die an der Luft zerfliefst.

Alle bis jetzt gut untersuchten mehrbasischen Säuren, welche im Radical nur 1 At. Sauerstoff enthalten, lassen für gewöhnlich nur 1 At. ihres vertretbaren Wasserstoffs durch Metalle ersetzen. Die Propylphycitsäure ist ein weiteres Beispiel dieser Abhängigkeit des leicht vertretbaren Wasserstoffs vom Sauerstoffgehalte des Radicals der Säure. Sie bildet durch Neutralisation ihrer Lösung mit kohlensaurem Calcium, Baryum, Kupfer Salze von der Form $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_2\Theta\\ \text{MeH}_3\end{matrix}\right.$; alle diese Salze mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes sind im Wasser leicht löslich. — Basisch-essigsaures Blei fällt indessen aus der Lösung des Baryumsalzes das Salz $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_2\Theta\\ \text{Pb}_2\end{matrix}\right.$.

Die freie Säure wird nicht, wohl aber die Lösung der Salze durch essigsaures Blei und salpetersaures Silber gefällt; letzterer Niederschlag wird besonders in ammoniakalischer Lösung sehr rasch unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Die freie Säure wie die Salze werden unter 160° allmälig zersetzt; der dabei vom Baryt- und Kalksalz bleibende Rückstand enthält oxalsaures Salz. Bei stärkerem Erhitzen blähen sich die Salze ohne Gasentwickelung zu einer sehr voluminösen Masse auf, während eine saure Flüssigkeit abdestillirt, in welcher sich leicht Essigsäure nachweisen läfst. Die Zersetzung scheint zu sein :

$$\left(\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\H_3Ba\end{matrix}\right.\right)_2 = \Theta_2\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2\Theta_2\\Ba_2\end{matrix}\right. + \Theta_2\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2H_2\Theta\\H_2\end{matrix}\right. + \Theta\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right. + \Theta H_2,$$

wobei allerdings die Bildung der Glycolsäure bis jetzt nur Vermuthung ist.

Das *Calciumsalz*, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\H_3Ca\end{matrix}\right.$, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in amorphen Flocken gefällt; es ist leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar. Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,4120 Grm. des Salzes liefsen beim Glühen 0,1460 kohlensauren Kalk; 0,2785 Substanz gaben durch Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,2595 Kohlensäure und 0,0927 Wasser.

	Gefunden	
Kohlenstoff	25,42	25,54
Wasserstoff	3,71	3,55
Calcium	14,18	14,19
Sauerstoff	—	56,72
		100,00.

Das *Baryumsalz*, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\H_3Ba\end{matrix}\right.$, gleicht in jeder Beziehung dem Calciumsalze, nur ist es weniger löslich in Wasser und läfst sich durch langsames Abdampfen seiner concentrirten Lösung zum Theil als undeutliches krystallinisches Pulver erhalten; trennt man dieses von der Flüssigkeit, so trocknet bei weiterem Abdampfen der Rest des Salzes zur amorphen rissigen Masse ein. — Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0,1870 Grm. Salz gaben 0,0967 kohlensauren Baryt und 0,3354 desselben 0,2326 Kohlensäure und 0,0801 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\H_3Ba\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	18,91	19,00
Wasserstoff	2,65	2,64
Baryum	35,96	36,14
Sauerstoff	—	42,22
		100,00.

Das *Bleisalz*, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\H_3Pb\end{matrix}\right.$, fällt auf Zusatz von nicht überschüssigem essigsaurem Blei zu der Lösung eines der vorigen Salze als weifser, anfangs flockiger Niederschlag, der sich aber bald in scheinbar vierseitige, häufig sternförmig vereinigte mikroscopische Prismen verwandelt. Das Salz löst sich in Essigsäure. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

0,3212 Grm. des Salzes gaben 0,2156 schwefelsaures Blei, welche 45,86 pC. Blei entsprechen; die Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\H_3Pb\end{matrix}\right.$ verlangt 46,10 pC. Blei.

Das *neutrale Bleisalz*, $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\Pb_2\end{matrix}\right.$, durch Fällung der Lösung des Baryumsalzes mit basisch-essigsaurem Blei erhalten, ist ein amorphes Pulver. Es nimmt aus der Luft keine Kohlensäure auf. — Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab :

0,7545 Grm. Salz lieferten 0,8640 schwefelsaures Blei und 1,2206 desselben 0,3080 Kohlensäure und 0,0675 Wasser.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $\Theta_4\left\{\begin{matrix}\text{Є}_3H_2\Theta\\Pb_2\end{matrix}\right.$
Kohlenstoff	6,88	6,77
Wasserstoff	0,61	0,38
Blei	78,25	77,82
Sauerstoff	—	15,03
		100,00.

Die im Vorhergehenden besprochene Untersuchung hat besonders zwei Resultate von allgemeinem Interesse geliefert. Sie hat zunächst gezeigt, dafs man in der heterologen Reihe der Alkohole $\text{Є}_nH_{2n+2}\Theta$ noch weiter abwärts schreiten kann und in welcher Weise dieses möglich ist, dafs die neue Reihe von Alkoholen *viersäurige* sind, und ihnen eine Reihe

homologer, durch Oxydation daraus entstehender Säuren entsprechen, welche *vierbasisch* sind. Es ist ferner nach den Resultaten der Untersuchung kein Zweifel, dafs man auf ganz ähnliche Weise in der heterologen Reihe noch weiter gehen kann, und dafs der Mannit und endlich auch Verbindungen von der Zusammensetzung der eigentlichen Zuckerarten nach den angedeuteten Verfahren dargestellt werden können. Ich bin mit Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung beschäftigt.

Da der beschriebene neue Alkohol, Propylphycit, der erste *viersäurige* Alkohol ist, der als solcher sicher erkannt wurde, so mache ich noch einmal auf die characteristischen chemischen Eigenschaften eines solchen, wie sie sich mir ergeben haben, aufmerksam.

Ein viersäuriger Alkohol enthält 4 At. vertretbaren Wasserstoffs, welche durch Metalle wie Kalium oder durch Alkoholradicale ersetzt werden können. Er zeigt hinsichtlich der Bildung dieser Metallverbindungen von den ein-, zwei- oder dreisäurigen Alkoholen den characteristischen Unterschied, dafs 2 At. Wasserstoff auch durch *doppelte Umlegung* mit Metallsalzen oder Oxyden und daher auch durch andere Metalle wie Kalium, z. B. Blei, Silber u. s. w., ersetzt werden können. Diese Eigenschaft, welche bekanntlich ein besonderer Character der Zucker und zuckerähnlichen Körper ist, hat ihren Grund ohne Zweifel in der Vermehrung der extraradicalen Sauerstoffatome gegenüber den Glycerinen, denen sie noch fehlt. — Ein viersäuriger Alkohol bildet dann natürlich mit einbasischen Säuren auch vier Reihen intermediärer Aether.

Das Verhalten des viersäurigen Alkohols gegen Oxydationsmittel ist völlig analog dem der zwei- oder dreisäurigen; es entsteht hier eine vierbasische Säure, welche aber, da sie nur 1 At. Sauerstoff im Radical enthält, wie die

Glycolsäuren u. s. w. besonders leicht nur 1 At. Wasserstoff zur Salzbildung austauscht.

Der Sauerstoffgehalt irgend eines Oxydhydrats übt einen so bestimmten Einflufs auf die Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome aus, dafs sich dieses Verhältnifs in wenigen Worten zusammenfassen läfst. Ein Oxydhydrat verhält sich als Alkohol, wenn es *nur aufserhalb* des Radicals Sauerstoff enthält, und je nach der Zahl dieser Sauerstoffatome als ein-, zwei- oder mehrsäuriger Alkohol; durch eine gewisse Zunahme dieses extraradicalen Sauerstoffgehalts, wie es nach dem Mitgetheilten scheint, wenn derselbe auf 4 At. steigt, wird nun auch eine wenigstens theilweise Vertretung des Wasserstoffs durch doppelte Umlegung möglich, wodurch diese zuckerähnlichen Alkohole sich also in ihrem Verhalten den Säuren nähern. Ein Oxydhydrat verhält sich als Säure, wenn sein *Radical* mindestens 1 At. Sauerstoff enthält; die Basicität ist dabei abhängig von der Zahl der Sauerstoffatome *aufserhalb* des Radicals, die Zahl der besonders leicht zur Salzbildung vertretbaren Wasserstoffatome aber ist abhängig von der Zahl der Sauerstoffatome *innerhalb* des Radicals *). — Complicirter werden diese Beziehungen bei allen *unvollständigen* Oxydhydraten, bei denen die Zahl der vertretbaren Wasserstoffatome nicht gleich der Zahl ist, die die Verbindungsgröfse des Radicals angiebt, z. B. bei den Polyäthylenalkoholen, $\Theta_3\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right.$. Folgende Tabelle wird das Gesagte noch verdeutlichen:

*) Kolbe, diese Annalen CXIII, 293, und besonders Kekulé, Lehrbuch Bd. I, S. 172, haben über die Basicität der Säuren vergleichbare Erklärungen gegeben.

$\Theta\left\{\begin{matrix}C_3H_7' \\ H\end{matrix}\right.$	$\Theta\left\{\begin{matrix}C_3H_5\Theta' \\ H\end{matrix}\right.$	
$\Theta_2\left\{\begin{matrix}C_3H_6'' \\ H_2\end{matrix}\right.$	$\Theta_2\left\{\begin{matrix}C_3H_4\Theta'' \\ (H)H\end{matrix}\right.$	$\Theta_2\left\{\begin{matrix}C_3H_2\Theta_2'' \\ H_2\end{matrix}\right.$ Malonsäure
$\Theta_3\left\{\begin{matrix}C_3H_5''' \\ H_3\end{matrix}\right.$	$\Theta_3\left\{\begin{matrix}C_3H_3\Theta''' \\ (H_2)H\end{matrix}\right.$	$\Theta_3\left\{\begin{matrix}C_3H\Theta_2''' \\ (H)H_2\end{matrix}\right.$ Tartronsäure, homol. d. Aepfelsäure
$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4^{IV} \\ H_4\end{matrix}\right.$	$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_2\Theta^{IV} \\ (H_3)H\end{matrix}\right.$	$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3\Theta_2^{IV} \\ (H_2)H_2\end{matrix}\right.$ unbek. Homol. d. Weinsäure.

Ein viersäuriger Alkohol endlich bildet vier Chloride, indem man sich die Elemente ΘH viermal durch Cl ersetzt denken kann :

$$\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4^{IV} \\ H_4\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\Theta_4 \\ Cl\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_4 \\ H_3\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\Theta_2 \\ Cl_2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_4 \\ H_2\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\Theta \\ Cl_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}C_3H_4 \\ H\end{matrix}\right. \quad Cl_4,\ C_3H_4.$$

Schliefslich sage ich noch Herrn H. H. Mac-Burney aus Boston meinen besten Dank für die thätige Hülfe, welche er mir bei dem ersten Theile der Untersuchung, der Darstellung des Dichlorhydrins des Propylphycits, leistete.

Heidelberg, Januar 1865.

Beiträge zur Kenntnifs der Cerit- und Gadolinit-Metalle;

von *Marc Delafontaine* *).

Im Jahre 1788 entdeckte der Hauptmann Arrhenius in den Steinbrüchen von Ytterby ein schwarzes Mineral,

*) Aus den Archives des sciences physiques et naturelles T. XXI (October 1864) mitgetheilt.

welches Gadolin sechs Jahre später analysirte und in welchem er eine neue Erde entdeckte.

Ekeberg benannte das Mineral als *Gadolinit* und die Erde als *Yttria*; dem Anschein entgegen war die letztere keineswegs eine homogene Substanz, denn Ekeberg schied daraus 1802 Glycinerde, Berzelius 1815 Cer, Mosander 1839 Lanthan und Didym und 1843 auch noch Erbin und Terbin. Der zweite, der dritte und der vierte dieser Körper finden sich in viel reichlicherer Menge in dem Cerit von Bastnäs.

Die sieben Körper, welche ich so eben aufgezählt habe, sind von der Zeit ihrer Entdeckung an der Gegenstand mehrerer wichtiger Arbeiten gewesen, aber es fehlt viel daran, dafs ihre Kenntnifs in gleichem Grade vorgeschritten sei, weil ungeachtet des so wohl verdienten Zutrauens, welches die Arbeiten von Mosander einflöfsen, die Existenz des Erbiums und des Terbiums von mehreren beachtenswerthen Autoritäten als zweifelhaft betrachtet wird; und selbst für die am Besten bekannten unter jenen Körpern bleibt noch eine erhebliche Zahl wesentlicher Punkte aufzuklären übrig.

Zunächst ist keiner von ihnen, mit Ausnahme des Glyciums, im isolirten Zustande bekannt; man wird vermuthlich später sehen, dafs die als Cerium, Didym, Yttrium u. s. w. beschriebenen Pulver keine richtige Vorstellung von diesen Metallen im isolirten Zustande geben. Jedes derselben bildet wohl ein Oxydul, das eine starke Base ist, aber die höheren oder niedrigeren Oxydationsstufen, falls solche existiren, sind unbekannt oder ungenügend dargethan. So giebt z. B. das Cerium ein Oxyd Ce_3O_4, welches gut bestimmte Salze bilden kann, aber es ist fraglich, ob auch ein Sesquioxyd dieses Metalls existirt; Mosander, Marignac und Rammelsberg haben es niemals erhalten, während Hermann

angiebt, dafs es sich leicht bildet, und der letztgenannte Chemiker nimmt aufserdem die Existenz einer noch sauerstoffreicheren Verbindung an. Nach Göbel wird das ameisensaure Ceroxydul bei dem Glühen unter Abschlufs der Luft zu Metall reducirt; diese Angabe ist wahrscheinlich nicht richtig, aber da die reducirenden Eigenschaften der Ameisensäure bekannt sind, so fragt es sich, welche Zusammensetzung dem von Göbel erhaltenen Rückstande zukommt. Das Didym hyperoxydirt sich theilweise, so dafs es mit Sauerstoff nach dem Atomverhältnifs von 32 zu 33 etwa verbunden ist; und dasselbe ist der Fall für das Erbium und vielleicht auch für das Lanthan. Bleibt diese Ausnahme von dem Gesetze der multiplen Proportionen wohl der Wissenschaft als feststehende Thatsache erhalten oder aber läfst sich die Oxydation weiter treiben und wie weit? oder aber ist, wie diefs einzelne Umstände vermuthen lassen könnten, der geringe Ueberschufs an Sauerstoff an ein neues Metall gebunden, welches bei weiteren Untersuchungen entdeckt würde? u. s. w.

Da für die Aufklärung dieser dunkelen Punkte hinreichende Materialien zu meiner Verfügung standen und ich mich während der letzten Jahre mit den Reactionen der Cerit- und Gadolinit-Metalle vertraut gemacht hatte, schien es mir nützlich, diesem Gegenstand eine Reihe von Untersuchungen zu widmen, deren Resultate ich in mehreren sich folgenden Abhandlungen mittheilen werde, so weit mir andere Chemiker nicht zuvorkommen.

I.

Ueber das Erbin oder Erbiumoxyd.

Scheerer hatte beobachtet, dafs die Yttererde bei dem Erhitzen in einem Wasserstoffstrome ihre gelbe Farbe

verlor, um sie nach dem Glühen bei Luftzutritt wieder anzunehmen; da bei diesen Operationen die Veränderung des Gewichtes der Substanz nur sehr gering war, hatte der genannte Chemiker auf einen Gehalt der Yttererde an einem anderen Oxyd, vielleicht dem kurz vorher entdeckten Didymoxyd, geschlossen.

Mosander unternahm eine Untersuchung dieses Gegenstands und konnte 1843 die Angabe machen, dafs der als Yttererde betrachtete Körper in Wirklichkeit ein Gemenge von drei salzbildungsfähigen Oxyden ist, deren zwei, die stärksten Basen, weifs sind, während die dritte Base gelb ist. Mosander bezeichnete diese drei Basen als *Yttererde, Terbin* und *Erbin*; er lehrte ein Verfahren, sie zu scheiden, und die hauptsächlichsten Reactionen, welche sie characterisiren, kennen. Die von ihm erlangten Resultate wurden durch Berzelius, Svanberg und Scheerer bestätigt.

Seitdem sind das Erbin, das Terbin und die Yttererde meines Wissens nicht wieder der Gegenstand neuer Untersuchungen gewesen, und selbst die Existenz der beiden ersteren Körper ist, wie bereits erwähnt, nicht allgemein anerkannt.

Herr Plantamour sammelte 1841 auf einer Reise nach Ytterby eine ziemlich beträchtliche Menge Gadolinit und Yttrotantalit, welche er mit gewohnter Liberalität mir zum Zweck einer Untersuchung, deren Resultate ich jetzt darlegen will, zur Verfügung stellte.

Die mir gestellte Aufgabe war : Von Neuem die Existenz des Erbins und des Terbins zu beweisen und, wenn diefs der Fall wäre, die Kenntnifs dieser Erden namentlich bezüglich der Eigenschaften zu vervollständigen, durch welche sie am Besten unter einander und von den ähnlichen Erden unterschieden werden können. Um dieses Ziel zu erreichen erschien es mir als das Beste, die Versuche Mosander's

zu gleicher Zeit zu wiederholen und auszudehnen; ich will zunächst von dem Erbin sprechen, dann von dem Terbin und der Yttererde, und mit der chemischen und krystallographischen Untersuchung der Salze schliefsen, mit welchen ich mich zu beschäftigen haben werde.

Es erschien mir als überflüssig, nach einem neuen Verfahren zur Gewinnung der Yttererde aus dem Gadolinit und zur Scheidung derselben von den sie begleitenden Basen zu suchen; ich habe mich also darauf beschränkt, den von Berzelius*) in seinem Lehrbuch der Chemie angegebenen Gang zu befolgen.

Nachdem die Yttererde frei von Kalk, Mangan, Glycium, Cerium u. s. w. erhalten worden war, hatte ich zu wählen zwischen den verschiedenen Methoden, welche ihre Urheber zur Gewinnung des Erbins und des Terbins vorgeschlagen haben; nach einigen vergleichenden Versuchen blieb ich bei der Anwendung des zweifach-oxalsauren Kali's stehen, um die fractionirten Fällungen vorzunehmen, auf welche sich die Scheidung der drei Erden gründet. Ich gebe im Folgenden die genauere Beschreibung dieses Theils meiner Arbeit.

Nachdem ich die Yttererde in Salpetersäure gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure versetzt hatte, wurde dieselbe auf 70 bis 80° C. erhitzt und dann mit einer tropfenweise zugefügten kalten gesättigten Lösung von zweifach-oxalsaurem Kali versetzt; es bildete sich so ein Niederschlag, welcher sich bei dem Umrühren sofort wieder auflöste, bis der Zusatz eines letzten Tropfens die Trübung zu einer bleibenden werden liefs; ich setzte dann Nichts weiter von dem Reagens zu und liefs das Ganze während einiger Tage ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich am Boden des Glases und an den mit dem Glasstab geriebenen Stellen

*) Bd. II, S. 164 der französischen Ausgabe.

der Wandung desselben ein krystallinischer, aus Oxalsäure-Doppelsalz von Kali und Erde bestehender Niederschlag ausgeschieden, welcher abfiltrirt wurde. Dieselbe Operation etwa fünfzehnmal genau unter denselben Bedingungen wiederholt gab immer Oxalsäure-Doppelsalze, welche nach dem Glühen einen gelben Rückstand hinterliefsen, aus welchem Wasser kohlensaures Kali auszog. Von da an wurden Niederschläge erhalten, welche weniger krystallinisch, ein feineres Pulver bildend, und kaum bemerkbar ins Rosenrothe ziehend gefärbt waren und eine fast farblose Erde gaben. Nach der Intensität ihrer Färbung wurden die am Deutlichsten gelb gefärbten unter den oben erwähnten Rückständen sortirt und zu zwei Abtheilungen vereinigt, welche in folgender Weise behandelt wurden :

Die am Wenigsten gefärbten Erden wurden wiederum in Salpetersäure gelöst und die Lösung einer abermaligen Reihe fractionirter Fällungen unterworfen um möglichst das darin enthaltene Erbin abzuscheiden, was indessen sich nicht so ausführen liefs, dafs nicht eine kleine Menge des letzteren in Auflösung geblieben wäre. Ich vereinigte dann das so erhaltene Erbin mit der anderen Abtheilung, und wandelte das Ganze zu neutralem salpetersaurem Salz um, das mit dem 7- bis 8fachen Gewichte Wasser verdünnt war; das Erbin war in dieser Flüssigkeit vorherrschend, das Terbin in geringerer Menge neben etwas Yttererde darin vorhanden. Diese Flüssigkeit wurde heifs mit gepulvertem schwefelsaurem Kali gesättigt und in dieser Weise die Bildung eines Doppelsalzes von Erbin und Kali bewirkt, welches in siedendem reinem Wasser löslich aber bei Anwesenheit von überschüssigem schwefelsaurem Kali unlöslich ist; ich konnte dann leicht daraus die Base in reinem Zustand erhalten. Um mehrerer Sicherheit willen löste ich sie nochmals auf, um sie abermals in der eben angegebenen Weise zu behandeln.

Das unreine Terbin wurde andererseits mittelst überschüssigen Aetzkali's ausgefällt und für weitere Untersuchungen bei Seite gestellt.

Folgende Eigenschaften habe ich nun als die des Erbins beobachtet; wie man sehen wird, stimmen dieselben gut mit den von Mosander angegebenen. In der Hitze durch überschüssiges Alkali gefällt bildet das Erbin ein weifses gallertartiges Hydrat, welches sich auf dem Filter gut auswaschen läfst, bei Berührung mit der Luft sich nicht gelb färbt aber die Kohlensäure aus derselben mit Begierde anzieht. Dieses Hydrat löst sich mit der gröfsten Leichtigkeit in verdünnten Säuren und bildet mit denselben süfsschmeckende, bald farblose, bald ganz schwach amethystfarbige Salze; wird das Hydrat mit einer zu seiner Neutralisirung unzureichenden Menge concentrirter Salpetersäure behandelt, so bildet es zuerst ein gelbes basisches Salz, welches bei Zusatz von Wasser und Säure farblos wird. Das neutrale salpetersaure Salz bildet nach langsamem Concentriren der Lösung und nachherigem Eindampfen zur Trockne eine weifse, sehr wenig zerfliefsliche Masse; bei höherer Temperatur schmilzt diese Masse zu einem dunkelgelben klaren Glase, welches manchmal ohne sein Aussehen zu verändern erstarrt wenn es langsam und ruhig erkaltet; wenn man nachher seine Oberfläche oder selbst den äufseren Boden des Glases mit einem Spatel schwach kratzt, so zerklüftet es und wird es zu einer weifsen Masse unter Annahme strahliger Structur. Eine Verstärkung der Hitze bedingt die Zersetzung des salpetersauren Erbins, erst zu einem dunkel-röthlichgelben basischen Salz, dann zu reinem Oxyd. Das basische salpetersaure Erbin entsteht auch bei sehr unvollständiger Fällung des neutralen Salzes in der Hitze mittelst reinen Ammoniaks. Das Erbinhydrat verliert in der Rothglühhitze seinen ganzen Wassergehalt unter Annahme dunkelgelber, oft ein wenig ins Orange-

farbene ziehender Färbung; die Stücke zerfallen nicht, sie sind schwer, lassen sich nur schwierig zerdrücken und lösen sich langsam in den Säuren, ohne einen Rückstand zu hinterlassen aber unter Entwicklung von etwas Sauerstoff. Durch Glühen des oxalsauren Salzes wird das Erbin in viel feiner zertheiltem Zustand erhalten, und seine blafsgelbe Färbung könnte es mit reinem Ceroxyduloxyd verwechseln lassen. Durch längeres Erhitzen in geschlossenem Gefäfse wird es unter Verlust einer kleinen Menge Sauerstoff weifs; diese Eigenschaft nähert es dem Didymoxyd. Durch Kali wird es nicht gelöst; in der Hitze treibt es das Ammoniak aus den Salzen desselben aus.

Um die Eigenthümlichkeit des Erbins noch bestimmter nachzuweisen, habe ich die Analyse seines schwefelsauren Salzes vergleichungsweise mit der der entsprechenden, unter denselben Umständen dargestellten Salze der Yttererde und des Terbins ausgeführt. Zu dem Ende wurde das oben beschriebene Erbin, einige Gramme reiner Yttererde und eine wesentlich aus Terbin bestehende Erde — jede Erde für sich — in erheblich überschüssig genommener verdünnter Schwefelsäure gelöst; die in gelinder Wärme sehr langsam concentrirten Flüssigkeiten schieden, bei ungefähr 80° C., sehr deutliche und reichliche Krystalle von schwefelsauren Salzen der Erden aus. Die mit den beiden ersteren Erden erhaltenen waren schwach rosenfarbig; die mit Terbin erhaltenen hatten eine viel deutlichere Färbung. Herr Marignac war so gefällig, diese Krystalle krystallographisch zu untersuchen, und er erkannte, dafs sie unter einander und mit dem schwefelsauren Didym vollständig isomorph sind. In einer späteren Abhandlung werden die Winkelmessungen mitgetheilt werden. Die allgemeine Formel dieser drei schwefelsauren Salze ist also $3(RO, SO_3) + 8$ aq.; die verschiedene Natur der in ihnen enthaltenen Basen verräth sich, wie es das Folgende

nachweist, in den verschiedenen Verhältnissen, nach welchen die Bestandtheile in ihnen vereinigt sind.

Das von mir gewählte Verfahren zur Analyse dieser Salze bestand darin, dieselben bei ungefähr 240° zu trocknen, nachdem sie vorher zur Beseitigung eingeschlossener Mutterlauge fein gepulvert, in kaltem Wasser vertheilt, zwischen Filtrirpapier geprefst und während einiger Stunden unter eine Glasglocke neben Schwefelsäure gebracht worden waren. Die getrockneten Salze lösten sich in kaltes Wasser gebracht rasch in demselben auf, wenn man durch stetiges Umrühren ein Zusammenballen verhinderte. Da das Erbin eine grofse Neigung zur Bildung basischer Salze hat, schien es mir für die quantitative Bestimmung desselben besser, an der Stelle von ätzendem Alkali neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Die Fällung wurde in der Kälte vorgenommen; sie ergab einen sehr fein zertheilten Niederschlag, welcher leicht durch das Filter geht, was man durch Zusatz einer kleinen Menge Chlorammonium (in welcher er unlöslich ist) verhindern kann. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so ist zwar das oxalsaure Salz krystallinisch, aber da es sich nicht auf einmal bildet sondern ein Theil erst nach einigen Stunden auskrystallisirt und sich dabei sehr fest an die Wandungen des Gefäfses und den Rührstab anlegt, so kann das Resultat ein unsicheres sein. Die oxalsaure Yttererde geht viel leichter durch das Filter, als die oxalsauren Salze der beiden anderen Erden.

Unter den von mir eingehaltenen Umständen, nämlich bei Anwendung einer etwas verdünnten Flüssigkeit, ist ein Ueberschufs des Reagens von keinem Nachtheil. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Niederschlag zum Hellrothglühen erhitzt, bei Luftabschlufs erkalten gelassen und dann rasch gewogen.

Schwefelsaures Erbin :

I) 0,827 Grm. verloren 0,177 Grm. = 21,40 pC. Wasser und gaben 0,353 Grm. = 42,68 pC. Erbin.

II) 1,0485 Grm. verloren 0,226 Grm. = 21,55 pC. Wasser und gaben 0,4475 Grm. = 42,68 pC. Erbin.

III) 0,803 Grm. Salz gaben 0,171 Grm. = 21,29 pC. Wasser und 0,3415 Grm. = 42,53 pC. Erbin.

Salz, dargestellt mit einer Erde, welche bei einer anderen Operation aus Gadolinit erhalten worden war, ergab folgende Resultate :

IV) 1,232 Grm. gaben 0,264 Grm. = 21,43 pC. Wasser und 0,523 Grm. = 42,45 pC. Erde.

V) 1,1505 Grm. gaben 0,495 Grm. = 42,60 pC. Erde.

Die Resultate dieser Versuche sind zusammengestellt :

	I)	II)	III)	IV)	V)	im Mittel
Erbin	42,68	42,68	42,53	42,45	42,60	42,59
Wasser	21,40	21,55	21,29	21,43	—	21,42.

Sie führen zu der Zahl 596 als dem Atomgewicht des Erbins, nach welcher die berechnete Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes wäre :

			berechnet	gefunden
3 ErO	=	1788	42,69	42,59
3 SO_3	=	1500	35,82	—
8 aq.	=	900	21,49	21,42
		4188	100,00.	

Ich habe versucht, die Zersetzung des schwefelsauren Erbins nur durch Hitze zu bewirken. 1,082 Grm. Substanz, zum Hellrothglühen bis zum Constantbleiben des Gewichtes erhitzt, hinterliefsen 0,5765 Grm. basisches Salz; zwei Drittheile der Schwefelsäure waren somit nur ausgetrieben worden.

Schwefelsaures Terbin :

I) 1,294 Grm. gaben 0,2795 Grm. = 21,60 pC. Wasser und 0,5405 Grm. = 41,77 pC. fast weifser Erde.

II) 1,009 Grm. gaben 0,220 Grm. = 21,80 pC. Wasser und 0,4215 Grm. = 41,77 pC. Erde.

III) 1,271 Grm. gaben 0,2755 Grm. = 21,68 pC. Wasser und 0,5265 Grm. = 41,42 pC. Erde.

	I)	II)	III)	im Mittel
Terbin	41,77	41,77	41,42	41,65
Wasser	21,60	21,80	21,68	21,69.

Das Atomgewicht des Terbins ergiebt sich hieraus im Mittel = 571; die berechnete Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ist dann :

		berechnet	gefunden
3 TeO	1713	41,65	41,65
3 SO_3	1500	36,47	—
8 aq.	900	21,88	21,69
	4113	100,00.	

Schwefelsaure Yttererde :

I) 0,9545 Grm. gaben 0,216 Grm. = 22,68 pC. Wasser und 0,371 Grm. = 38,87 pC. Yttererde.

II) 2,485 Grm. gaben 0,565 Grm. = 22,74 pC. Wasser und 0,9585 Grm. = 38,57 pC. Yttererde.

III) 2,153 Grm. gaben 0,4935 Grm. = 22,92 pC. Wasser und 0,827 Grm. = 38,41 pC. Yttererde.

	I)	II)	III)	im Mittel
Yttererde	38,87	38,57	38,41	38,62
Wasser	22,68	22,74	22,92	22,78.

Das Atomgewicht der Yttererde ist im Mittel dieser Versuche = 500 *). Die danach berechnete Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes ist :

		berechnet	gefunden
3 YO	1500	38,46	38,62
3 SO_3	1500	38,46	—
8 aq.	900	23,08	22,78
	3900.		

*) Diese Zahlen beanspruchen, wie man nicht vergessen darf, keineswegs, die Atomgewichte der betreffenden Körper mit Genauigkeit auszudrücken, sondern sie sind nur sehr gute Anhaltspunkte zur Vergleichung, welche in deutlicherer Weise die Existenz von drei Erden in der Yttererde ersehen lassen. Doch glaube ich, dafs das erste und das letzte der oben gegebenen Atomgewichte der Wahrheit sehr nahe kommt; was das zweite betrifft, so ist für es eine neue Bestimmung nöthig.

Nach dem Vorhergehenden wäre das Atomgewicht des Erbins nahezu mindestens = 596. Diese Zahl kann keiner der ähnlichen Erden beigelegt werden, wenn man nicht grobe Fehler in den Resultaten meiner Analysen annehmen will, auf welche ich indessen eine ganz besondere Sorgfalt verwendet habe. Aber da jene Zahl zwischen denen in der Mitte liegt, welche den Cer- oder Didymoxyden und der Yttererde zukommen, so könnten Chemiker, welche mit der Untersuchung dieser Substanzen weniger vertraut sind, vielleicht vermuthen, dafs das Erbin nur ein Gemenge von Yttererde mit Cer- oder Didymoxyden sei. Die folgenden Thatsachen scheinen mir in dieser Beziehung alle Zweifel zu beseitigen.

Vor dem Löthrohr giebt die *Yttererde*, in den beiden Flammen, mit Borax oder Phosphorsalz, eine klare, in der Hitze und in der Kälte farblose Perle. Das *Terbin* und das *Erbin* verhalten sich in derselben Weise. Enthalten sie *Cer*, so ist die Perle, in der Oxydationsflamme, opalisirend, in der Hitze dunkelgelb und in der Kälte wenig oder gar nicht gefärbt. Ist jenen Erden *Didym* beigemengt, so geben sie mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme erhitzt ein in der Hitze opalisirendes Glas, welches bei dem Erkalten klar aber blafs-amethystviolett gefärbt wird *).

Das schwefelsaure Yttererde-Kali ist löslich in mit schwefelsaurem Kali gesättigtem Wasser, die entsprechenden Doppelsalze des Cers und des Didyms sind es nicht; aus einem Gemenge der drei Erden wird also schwefelsaures Kali die Yttererde von den beiden anderen scheiden.

Ein Yttererdesalz, welches Ceroxydul enthält, giebt auf Zusatz von Aetzkali eine weifse Gallerte, die sich an der

---

*) Diese Reactionen sind hauptsächlich durch Herrn Plantamour untersucht worden.

Luft gelb färbt und sich nach dem Glühen in nicht allzu verdünnten Säuren zu einer rothen oder gelben Flüssigkeit auflöst; das Erbinhydrat bleibt an der Luft weifs, selbst noch nach mehreren Tagen, und seine Auflösungen sind farblos.

Das auf nassem Wege dargestellte basische salpetersaure Erbin ist dunkelgelb, selbst bei Abschlufs der Luft; das basische salpetersaure Didym ist und bleibt grau, in der Hitze wie in der Kälte, in geschlossenem wie in offenem Gefäfse.

Da das Lanthanoxyd und die Yttererde im reinen Zustande weifs sind, so geben sie auch ein gleichfalls weifses Gemenge.

Nach mäfsigem Glühen hat die didymhaltige Yttererde eine hell-chocoladefarbene Nuance, während das Erbin gelb ist.

Unterwirft man ein cerhaltiges salpetersaures Erbin der fractionirten Fällung, so dafs das schwefelsaure Kali-Doppelsalz gefällt wird, so geben zwar die letzten Portionen eine eben so gelbe Erde wie die ersten, aber die Prüfung vor dem Löthrohr und die chemische Analyse der einfachen schwefelsauren Salze werden sehr bestimmt zeigen, dafs sie frei von Cer sind, da dieses schon in den ersten Portionen ausgeschieden ist.

Das Ganze der in der vorliegenden Abhandlung dargelegten Untersuchungen scheint mir die nachstehenden Folgerungen zu rechtfertigen :

Mosander's Erbin existirt allerdings als ein eigenthümlicher Körper; nach dem Isomorphismus seines schwefelsauren Salzes mit dem des Didyms ist es ein Oxydul, welchem die Formel ErO zukommt; sein Atomgewicht ist annähernd = 596 (O = 100) oder = 95 (O = 16, H = 1). Es unterscheidet sich von den es im Gadolinit begleitenden Basen durch seine physikalischen Eigenschaften, seine chemischen Reactionen, die ihm zukommende Proportionalzahl, und sein Verhalten vor dem Löthrohr gegen Schmelzmittel.

Der Yttererde ist aufserdem eine andere weifse oder nahezu weifse Erde, das Terbin, beigemengt, welche äufserst schwierig zu unterscheiden ist, die aber doch ein abweichendes Atomgewicht zu besitzen scheint.

Bahr hatte 1863 die Entdeckung eines neuen einfachen Körpers, des Wasiums, angekündigt, welchen er aus dem Orthit und dem Gadolinit abgeschieden habe. Ich habe experimental die vollständige Identität des Ceriums und des Wasiums nachgewiesen *), so weit nämlich die Eigenschaften des letzteren durch den Entdecker desselben angegeben worden sind. Es ist mir seitdem keine Thatsache bekannt geworden, welche die von mir gezogene Schlufsfolgerung weniger wahrscheinlich mache.

Es ist kürzlich eine Abhandlung : Untersuchung über die Yttererde, von O. Popp erschienen **), in welcher der letztere auch den von mir in dem Vorstehenden behandelten Gegenstand bearbeitet; er glaubt die Identität des Erbins mit den im Cerit enthaltenen Oxyden nachgewiesen zu haben. Aus einer Stelle dieser Abhandlung geht auch hervor, dafs Berlin das Terbin als ein Gemenge von Erbin (dessen Existenz er anerkennt) und Yttererde betrachtet. Nach Herrn Popp ist die Yttererde eine gelblich-weifse Erde, ihr Atomgewicht = 525, und ihr salpetersaures Salz hat die Eigenschaft im Spectroscop Absorptionsstreifen zu zeigen, ähnlich wie die von Gladstone für das Didym aufgefundenen.

---

*) Archives des sciences physiques et naturelles XVIII, 369 (diese Annalen CXXXI, 368).

**) Diese Annalen CXXXI, 179. Diese Abhandlung enthält die Untersuchung einer grofsen Zahl von neuen oder wenig bekannten Salzen der Yttererde.

Das Ganze der Eigenschaften des Erbins, wie ich es oben dargelegt habe, widerspricht dem, dafs man es als ein blofses Gemenge bereits bekannter Körper betrachten könne. Die für seine Darstellung angewendeten Methoden können wohl ungenügend dafür sein, es ganz frei von Yttererde zu erhalten, aber in dem Zustand, in welchem ich das Erbin erhalten habe, war es doch rein genug dafür, dafs die für es constatirten Eigenschaften nicht einer der ihm verwandten Erden zugeschrieben werden können.

Was das Terbin betrifft, so mufs ich mein Urtheil über seine Existenz als die eines eigenthümlichen Körpers vorbehalten. Gewisse Thatsachen lassen mich indessen glauben, dafs Mosander Recht hatte, es als eine besondere Erde zu betrachten; ich hoffe bald mich hierüber bestimmt aussprechen zu können.

Die Yttererde ist allerdings schwach gelblich gefärbt, aber möglichst gereinigt hat sie nach meinen Analysen ein kleineres Atomgewicht, als das von Herrn Popp für sie gefundene. Die von mir erhaltene Zahl ist noch keine endgültige, aber da sie der früher durch Berzelius bestimmten sehr nahe kommt, kann man sie als nahezu richtig betrachten.

Ich wollte auch die oben erwähnten Absorptionsstreifen im Spectroscop untersuchen. Der zu meiner Verfügung stehende Apparat gestattete nicht, die Lage der schwarzen Linien in Beziehung auf eine gegebene Scale zu bestimmen; ich theile im Nachstehenden mit, was ich gesehen habe.

Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Didym, welches Lanthan enthält, zeigt, wenn zwischen die Spalte des Apparates und eine ein continuirliches Spectrum gebende Flamme eingeschaltet, zwei schöne schwarze, breite, sehr deutlich auftretende Linien, deren eine an oder fast an der Grenze des Gelb und des Orange, nahe bei der Fraunhofer'schen Linie D, nach C hin, die andere im deutlichsten

Blau in der Nähe von G liegt. Der diese beiden Linien trennende Zwischenraum wird durch zwei Gruppen von je zwei Streifen, welche eben so deutlich aber schmaler als die vorhergehenden sind, in gleicher Weise getheilt; die erste dieser Gruppen findet sich in der Mitte des Grün, zwischen E und b; die zweite sieht man im Blau zwischen F und G, und sie ist oft von noch einem siebenten Streifen begleitet.

Unter denselben Umständen zeigt das salpetersaure Erbin etwas verschiedene Erscheinungen; die beiden zwischenliegenden Gruppen sind durch je Einen einfachen Streifen ersetzt; übrigens ist die Lage und die relative Deutlichkeit der Streifen sonst durchweg dieselbe. Bei Anwendung von salpetersaurer Yttererde beobachtet man nur mit der gröfsten Mühe zwei dünne Streifen, alle anderen sind verschwunden; aber, was sonderbar ist, nicht die deutlichsten Streifen sind jetzt noch sichtbar, sondern die eine derselben, die breiteste im Blau, ist verschwunden*).

Ein Gemenge von $^1/_3$ Didym und $^2/_3$ Yttererde verhält sich wie reines Didym**).

(Alle die Lösungen, welche angewendet wurden, waren stark concentrirt und in gleichen runden Röhren von 1 Centimeter Durchmesser enthalten.)

Herr Popp hat für die Yttererde fünf Streifen beobachtet, von welchen zwar drei — im Violett, im Blau und im Grün — mit den für das Erbin gefundenen zusammenfallen, aber die vierte hat eine etwas andere Lage; ich hatte noch nicht Gelegenheit, die fünfte zu sehen, welche in dem äufseren Theile des Roth liegt.

---

*) Diefs beruht vielleicht darauf, dafs dieser Theil des Spectrums weniger lichtstark ist.

**) Aus diesem Versuche geht wohl hervor, dafs das Erbin kein Gemenge von Yttererde und Didym ist.

Die Entdeckung der Absorptionslinien des Erbins verdankt man Herrn Bahr in Upsala, aber die Abhandlung dieses Chemikers ist mir nicht bekannt *).

Nachschrift. — Eben jetzt, wo ich diese Abhandlung zum Druck geben will, kann ich sagen, dafs Herrn Popp's Zeichnung bezüglich der Zahl, der Lage und der Stärke der dunkelen Streifen zwar genau ist; aber diese Streifen kommen nicht der Yttererde sondern dem Erbin zu, welchem sie eigenthümlich sind. Die Yttererde (oder vielleicht nur das Terbin) giebt zwei Streifen, eine im Gelb und die andere im Grün, welche genau mit zwei von denen des Didyms zusammenfallen, indessen eine viel geringere Breite besitzen. In einer nachfolgenden Abhandlung wird eine Zeichnung der drei Spectren gegeben werden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Innsbruck;

von *H. Hlasiwetz.*

---

1. Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf den Harnstoff.

Zur Synthese der Parabansäure.

Nach den ausgezeichneten Untersuchungen Strecker's „über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Caffeïn

---

*) Vgl. diese Annalen CXXXI, 256.

und Kreatinin" *) und Baeyer's „über die Harnsäuregruppe" **) hat man Grund, die Parabansäure als Carbonyloxamid, oder Oxalylcarbamid = $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\CO\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ zu betrachten, und diese Auffassung müfste, scheint es, leicht einen synthetischen Beweis zulassen.

Ist der Harnstoff wirklich, wie vielfach behauptet wird und wie auch Baeyer annimmt, $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, so wäre in ihm eine Substitution von H_2 durch das Radical der Oxalsäure nach dem Schema wahrscheinlich :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Oxaläther}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Parabansäure}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Alkohol.}}$$

Es schien nicht ohne Interesse, diese Annahme durch den Versuch zu prüfen, und Herr Graf A. Grabowski hat denselben auf meine Veranlassung mit folgendem Resultat ausgeführt :

Harnstoff und Oxaläther wurden in den Mengenverhältnissen, wie sie das Schema verlangt, in eine Glasröhre eingeschmolzen und auf 125^0 erhitzt.

Nach einer Stunde waren die Harnstoffkrystalle aufgelöst und die Röhre enthielt zwei flüssige Schichten, deren untere beim Erkalten wieder zu Krystallen erstarrte.

Beim Aufbrechen der Röhre entwich etwas Gas, das schwach nach Blausäure roch; die obere Schichte liefs auf Zusatz von Wasser noch viel unzersetzten Oxaläther fallen. Die Röhre wurde darum nochmals zugeschmolzen und mehrere Stunden hindurch bei 135 bis 170^0 erhalten. Ihr Inhalt

*) Diese Annalen CXVIII, 151.

**) Daselbst CXXVII, 1 und 199; CXXX, 129.

bestand nun aus einer festen, bräunlich gefärbten Substanz und einer lichtgelben, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die beim Destilliren etwas Alkohol gab und aus der beim Erkalten gelblich gefärbte Krystalle anschossen. In dem gasförmigen Theil fand sich auch Kohlensäure.

Die ausgeschiedene feste Substanz erwies sich als etwas gefärbtes Oxamid. Sie gab mit Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxydgas, mit Kali gekocht Ammoniak und Oxalsäure, und enthielt im Mittel von zwei Bestimmungen 31,6 pC. Stickstoff.

(Die Rechnung verlangt 31,8 pC.)

Die erhaltenen Krystalle (in deren Mutterlaugen sich etwas oxalsaures Ammoniak fand) wurden mit Thierkohle entfärbt und mehrmals umkrystallisirt.

Sie waren nadelförmig, in kaltem Wasser schwer, in heifsem vollständig löslich, kaum löslich in kaltem, völlig in siedendem Alkohol.

Sie reagirten neutral und ihre Lösung wurde von Metallsalzen nicht gefällt. Mit Kalilauge in einem Destillirapparat gekocht entwickelte sich Ammoniak und das Destillat mit Pottasche entwässert gab beim Rectificiren Alkohol.

In einer Röhre erhitzt sublimirte der Körper weifs und wollig an. Auf Platinblech geschmolzen entwich ein mit röthlichblauer Flamme brennender Dampf.

Die Analyse gab im Mittel von drei Bestimmungen C 36,4, H 6,4, N 21,4 und führt zur Formel des *allophansauren Aethyls* : $\Theta_4H_8N_2\Theta_3$ (berechnet C 36,3, H 6,0, N 21,2), womit auch die Eigenschaften und das Verhalten des Körpers völlig übereinstimmen.

Die Reaction zwischen Harnstoff und Oxaläther findet daher ihren Ausdruck in der Gleichung :

$$\underbrace{2\,(\Theta H_4N_2\Theta)}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{\Theta_6H_{10}\Theta_4}_{\text{Oxaläther}} = \underbrace{\Theta_2H_4N_2\Theta_2}_{\text{Oxamid}} + \underbrace{\Theta_4H_8N_2\Theta_3}_{\text{allophans. Aethyl}} + \underbrace{\Theta_2H_6\Theta}_{\text{Alkohol}}$$

und es wäre zu versuchen, ob sich nicht die alte Gerhardt'sche Formel, $C_2O_2 . CNH . {N \atop H}\} O$, nach welcher die Parabansäure Cyanoxaminsäure wäre, leichter durch eine Synthese verificiren liefse.

---

2. Ueber das Catechu und das Catechin.

Rohes Catechu sowohl, wie auch das daraus dargestellte Catechin liefert, wenn man es in dem Verhältnifs von 1 : 3 mit Kalihydrat schmilzt, Protocatechusäure und *Phloroglucin.*

Herr J. Malin, welcher den Versuch ausgeführt hat, trennte die beiden Zersetzungsproducte nach dem Verfahren, welches beim Maclurin befolgt wurde (diese Annalen CXXVII, 353). Die Analyse derselben gab :

	$C_7H_6O_4$ Protocatechusäure	gefunden		$C_6H_6O_3$ Phloroglucin	gefunden
C	54,5	54,2	C	57,1	56,7
H	3,9	3,9	H	4,8	4,9.

(Die Präparate waren bei 100° getrocknet. Die Protocatechusäure hatte dabei 10,8 pC., das Phloroglucin 22,4 pC. Wasser verloren. Die Rechnung verlangt für das erstere 10,5, für das zweite 22,3 pC.)

Kraut und van Delden, denen man die letzte Untersuchung über das Catechin verdankt (diese Annalen CXXVIII, 285), fanden die Protocatechusäure bei diesem Verfahren gleichfalls, nicht aber auch das Phloroglucin.

Sie stellen nach zahlreichen neuen Analysen die Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$ für das Catechin auf und sagen am Schlusse ihrer Abhandlung :

„Das Catechin enthält den Atomencomplex des Brenzcatechins zweimal, oder, wie uns wahrscheinlich dünkt, den Atomencomplex des Brenzcatechins neben dem der Pyrogallussäure."

Hat nun auch das Phloroglucin dieselbe empirische Formel wie die Pyrogallussäure, so erklärt die Kraut und v. Delden'sche Catechinformel doch nicht ungezwungen genug den, wie es scheint, sehr einfachen Zersetzungsvorgang.

Aufser einigen Bleisalzen sind Verbindungen des Catechins, die seiner Formel zur Controle dienen könnten, nicht bekannt, und so ist es wohl nicht unzulässig, auf Grund der vorhandenen Analysen eine neue vorzuschlagen, die wenigstens mit dem Zerfallen desselben im Einklang steht.

Der letzteren Anforderung entspricht sehr gut die Formel $C_{38}H_{18}O_{16}$.

Das Schmelzen mit Kali, welches unter einer Entwickelung von Wasserstoff verläuft und also ein Oxydationsvorgang ist, würde dann die Spaltung bewirken :

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{16}}_{\text{Catechin}} + 4\,O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{2\,C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}$$

Die folgende Zusammenstellung läfst die Rechnung mit den Versuchen vergleichen :

	$C_{38}H_{18}O_{16}$	Zwenger	Svanberg	Kraut u. v. Delden			Neubauer	
C	61,3	61,36	61,66	61,05	61,10	60,80	61,18	61,33
H	4,8	4,83	4,72	4,91	5,18	5,00	5,10	5,04

	$C_{38}H_{18}O_{16}$ + HO	Kraut u. v. Delden	
C	59,9	60,00	60,53
H	4,9	5,13	5,08

	$C_{38}H_{18}O_{16}$ + 2 HO	Zwenger
C	58,5	58,64
H	5,1	5,06

$C_{38}H_{18}O_{16} + 3\,HO$		Hagen
C	57,1	56,8
H	5,2	5,2

$C_{38}H_{18}O_{16} + 5\,HO$		Delffs
C	54,4	54,2
H	5,4	5,4

$C_{38}H_{18}O_{16} + 6\,HO$		Kraut u. v. Delden	
C	53,3	53,11	53,48
H	5,6	5,84	5,65

$C_{38}H_{18}O_{16} + 7\,HO$		Neubauer	Kraut u. v. Delden *)
C	52,4	52,62	52,51
H	5,7	6,09	5,99.

Die höchsten, für das Catechin von Neubauer, Svanberg und Zwenger gefundenen Zahlen lassen sich mit der Formel $C_{38}H_{18}O_{16}$ — HO vereinigen :

$C_{38}H_{17}O_{15}$		Neubauer		Svanberg	Zwenger
C	62,5	62,54	62,44	62,53	62,38
H	4,7	5,17	5,16	4,72	4,78.

Sie beziehen sich auf bei 100° anhaltend getrocknete Substanzen, wozu Neubauer bemerkt (diese Annalen XCVI, 348) : „Setzt man die Catechusäure über diesen Punkt hinaus (d. h. länger, als hinreichend ist, dafs die lufttrockene Substanz bei 100° *eben* keinen Gewichtsverlust mehr erfährt) einer Temperatur von 100° aus, so beginnt nach und nach Zersetzung. Die Masse wird gelb, zuletzt bräunlich und damit steigt auch der Gewichtsverlust.“

Der Gewichtsverlust, den lufttrockenes Catechin erleidet, ist von Neubauer, Kraut und v. Delden, je nach der Dauer des Trocknens, zu 14,5 bis 16 pC. gefunden worden.

Die Rechnung verlangt, wenn aus $C_{38}H_{18}O_{16} + 7\,HO$ die Substanz $C_{38}H_{17}O_{15}$ wird, 14,2 pC.

---

*) Mittel zahlreicher Analysen.

An dieses wasserärmere Product schliefst sich, seiner Zusammensetzung nach, das amorphe *Catechuretin* an, welches man als $C_{38}H_{18}O_{16}$ — 4 HO betrachten kann.

	$C_{38}H_{14}O_{12}$	Kraut u. v. Delden
C	67,2	67,15
H	4,1	4,64.

Das Bromcatechuretin wäre dann $C_{38}H_8Br_6O_{12}$ (gefundener Bromgehalt 60,3 pC.; berechneter 59,1).

Der Niederschlag, den Bleiessig in Catechinlösung hervorbringt und den Hagen untersucht hat, scheint zu sein :

$C_{38}H_{16}Pb_2O_{16}$ + 4 PbO, HO		Hagen
C	21,5	22,0
H	1,8	1,8
PbO	62,9	62,1.

Neubauer hat den Niederschlag analysirt, der durch neutrales essigsaures Bleioxyd in Catechinlösung entsteht. Er sagt übrigens von demselben :

„Die Verbindung ist so wenig beständig, dafs es nicht gelingt, dieselbe weifs zu erhalten. Nach dem Trocknen hatte sie eine braune Farbe und es ist daher der Kohlenstoffgehalt der Analysen zu hoch ausgefallen" (diese Annalen XCVI, 350).

Die nächste, wenn auch mit den gefundenen Zahlen schlecht stimmende Formel dafür wäre :

$C_{38}H_{16}Pb_2O_{16}$ + 2 PbO, HO		gefunden
C	27,8	26,3
H	2,2	1,9
PbO	54,1	57,7.

Wahrscheinlich war ihr etwas von der basischeren Verbindung Hagen's beigemischt.

Kraut und v. Delden drücken, weil ihrer Formulirung nach das Catechuretin und die Piperinsäure Strecker's isomer erscheinen, die Vermuthung aus, die beiden Körper möchten eine ähnliche Constitution besitzen. Die Piperin-

säure giebt inzwischen, wie ich mich überzeugt habe, kein Phloroglucin.

Das Catechin ist nun schon die dritte Substanz, welche beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin liefert. Es schliefst sich demzufolge enge an das Maclurin (Moringerbsäure) und das Quercetin an.

3. Kino.

Da man in dieser Drogue Catechin gefunden hat, so mufste man mit Wahrscheinlichkeit bei der Behandlung mit Kali auch Phloroglucin daraus erhalten.

In der That war das der Fall, und zwar giebt unter allen, mir bisher als Phloroglucin liefernd bekannten Materialien das Kino von diesem Körper die wohlfeilste Ausbeute.

100 Grm. Kino gaben 92 Grm. Phloroglucin.

Ueber das Zerfallen des Kohlenoxyds;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Ich habe bereits früher einige Mittheilungen gemacht über die sonderbaren Zersetzungserscheinungen, welche die der Einwirkung der Wärme unterworfenen Körper zeigen. Das Wasser und die Kohlensäure, deren Bildung von einer so beträchtlichen Temperaturerhöhung begleitet ist, zeigen diese

*) Compt. rend. LIX, 873.

dem Anschein nach paradoxe Eigenschaft, sich theilweise zu ihren Bestandtheilen zu zersetzen, wenn man sie bis zu einer erheblich niedrigeren Temperatur erhitzt, als bei welcher sie vollständig zerlegt werden oder bei welcher die sie zusammensetzenden Elemente sich vereinigen. Ich habe die Erscheinungen der vollständigen Verbindung oder Zersetzung mit denen des Siedens oder der Verdichtung der Dämpfe verglichen; sie begleiten sich unter denselben Umständen von Entwickelung oder Bindung latenter Wärme. Ich habe die theilweise Zersetzung, welche ich als *Zerfallen* (*dissociation*) benannt habe, dem Verdampfen flüchtiger Substanzen unterhalb ihres Siedepunktes verglichen, und dabei die Zerfallungs-Tension eben so wie die Verdampfungs-Tension definirt.

Für einige zusammengesetzte Körper, wie das Wasser und die Kohlensäure, deren gasförmige Bestandtheile das Vermögen besitzen sich nach der Trennung bei erhöhter Temperatur wieder zu vereinigen, mufste ich ein besonderes System der Anstellung der Versuche in Anwendung bringen, welches bereits in den verschiedenen von mir über diesen Gegenstand veröffentlichten Mittheilungen beschrieben ist. Für das Kohlenoxyd, welches sich zu Kohlenstoff und Sauerstoff, d. h. zu einem festen Körper und einem Gas zersetzt, mufste ich eine andere Art von Apparaten anwenden, deren Beschreibung ich hier geben will.

Bekanntlich zersetzt der electrische Funken eine grofse Zahl von Körpern. Nun wirkt aller Wahrscheinlichkeit nach der Funken auf sie nur durch die ungemein starke Hitze ein, welche er entwickelt; es schien mir also, dafs, wenn auf diese Zersetzung nicht immer eine Wiedervereinigung der von einander getrennten Bestandtheile der Verbindung folgt, diefs darauf beruhen könne, dafs die Bestandtheile sofort mit einer in Bewegung befindlichen und relativ sehr

kalten Atmosphäre in Berührung kommen. In der That ist die Masse oder die Zahl der Gasmolecule, welche im Augenblicke der electrischen Entladung sehr stark erhitzt werden, nur sehr klein, da die Bahn des Funkens nur klein ist im Verhältnisse zu der Masse des umgebenden Gases, dessen Temperatur sich kaum ändert. Alle diese Bedingungen realisirt man, ohne dafs man die Electricität dabei mitwirken läfst, in der folgenden Weise :

Man nimmt ein Porcellanrohr, welches man quer durch einen Ofen legt, in welchem sich eine sehr hohe Temperatur hervorbringen läfst; man verschliefst die Enden dieses Porcellanrohrs mittelst Korkstopfen, deren jeder zweimal durchbohrt ist. In jedem Stopfen ist in eins der beiden Löcher ein kleines Glasrohr eingepafst, welches einerseits zum Zuleiten des Gases dient, und andererseits, es aus dem Apparat austreten zu lassen. Die beiden übrigen Löcher gestatten, längst der Axe des Porcellanrohrs ein dünnes Rohr aus Messing, von 8^{mm} Durchmesser, durchzustecken, durch welches stetig ein rascher Strom von kaltem Wasser fliefst. Endlich scheiden zwei kleine Schirme aus unglasirtem Porcellan im Innern des Porcellanrohrs die Theile desselben, die erhitzt werden sollen, von denen, die aus dem Ofen hervorstehend fast kalt bleiben.

Nachdem der Apparat in dieser Art vorgerichtet ist, leitet man durch das Porcellanrohr einen Strom von reinem und trockenem Kohlenoxydgas, welches aus Apparaten kommt, die mit sehr grofser Regelmäfsigkeit 4 bis 6 Liter dieses Gases in der Stunde ausgeben *). Das aus dem Porcellan-

*) Das Kohlenoxydgas wird aus verwitterter Oxalsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Das Gasgemenge streicht durch mehrere mit Kalilauge gefüllte Waschflaschen und tubulirte, Stücke von festem Kalihydrat enthaltende Glascylinder. Das Kohlenoxyd geht alsdann durch eine zum Rothglühen er-

rohr austretende Gas streicht durch einen Liebig'schen Kaliapparat oder durch Barytwasser, so dafs man die entstandene Kohlensäure wägen oder ihre Anwesenheit darthun kann. Die Bildung von Kohlensäure zeigt sich, sobald das Porcellanrohr zum lebhaften Rothglühen erhitzt ist. Kohlenoxyd hat sich dann zersetzt zu Sauerstoff, welcher theilweise wenn nicht seiner ganzen Menge nach zur Bildung von Kohlensäure diente, und zu Kohlenstoff, der sich in der Form von Rufs auf dem Messingrohr absetzt, welches durch das Porcellanrohr der ganzen Länge desselben nach hindurchgeht. Dieses Messingrohr wird selbst in den heifsesten Theilen des Porcellanrohrs durch das es stetig durchströmende Wasser auf etwa 10° abgekühlt erhalten. Die Masse dieses Wassers ist so grofs, dafs es bei dem Durchgehen durch das glühende Porcellanrohr sich nicht merklich erwärmt.

Man hat hier also in einem beschränkten Raum eine stark erhitzte cylindrische Porcellanfläche und eine sehr kalte concentrische Messingfläche. Die in den unteren Theilen des Porcellanrohrs erhitzten Kohlenoxyd-Molecule erheben sich nach theilweiser Zersetzung zu Sauerstoff und Kohlenstoff rasch, aber dieser Strom begegnet der kalten und rauhen Wand des Messingrohres und die Kohlenstofftheilchen lagern sich mechanisch an dieselbe an. Von diesem Augenblick an entgehen sie, kalt erhalten durch das die Metallröhre durch-

---

hitzte eiserne, mit feinem Eisendraht gefüllte Röhre. Um es von der hier bei der Einwirkung des Eisens sich bildenden Kohlensäure zu befreien, bringt man es von Neuem in einem Liebig'schen Kugelapparat mit Kalilauge und in U förmigen Röhren mit Kalistücken in Berührung. Ich war bei dieser Art zu operiren sicher, dafs jede Spur von Luft oder von Kohlenwasserstoffen ausgeschlossen war. Der die Schwefelsäure und die Oxalsäure enthaltende Kolben wird mittelst eines Gasapparats erhitzt, der eine constante, nach Belieben mittelst eines Hahns mit feiner Einstellung zu regulirende Hitze giebt.

strömende Wasser, der Einwirkung des Sauerstoffs oder der Kohlensäure, welche dieser Sauerstoff auf Kosten des überschüssigen Kohlenoxyds bilden kann. Man findet in der That das Messingrohr durch Kohlenstoff geschwärzt, wenn man den Apparat vorsichtig aus einander nimmt, und die Menge des ausgeschiedenen Kohlenstoffs ist proportional der Menge Kohlensäure, welche in dem an das Porcellanrohr vorgelegten Liebig'schen Kaliapparat absorbirt wird.

Wenn ich den Vorgang, der hier statt hat, richtig auffasse, so darf man ausgeschiedenen Kohlenstoff nur an den unteren Theilen des Messingrohres finden, da nur diese von den Gasmoleculen in dem Augenblicke getroffen werden, wo dieselben in Folge ihrer Erhitzung bei Berührung mit der unteren Wand des Porcellanrohrs in die Höhe steigen. Und diefs habe ich auch stets bei den zahlreichen Versuchen bestätigt gefunden, welche ich mit dieser Art von Apparaten angestellt habe.

Man wird wohl bemerken, dafs die im Vorhergehenden beschriebene Art zu experimentiren einer grofsen Ausdehnung und mannichfaltiger Anwendungen fähig ist.

Macht man einen sehr feinen Schlitz in das Messingrohr, da wo die mit ihm in Berührung kommenden Gase am Stärksten erhitzt sind, und läfst man das Wasser aus einer hinreichend langen verticalen Röhre ausfliefsen, so wird man einen Apparat haben, mittelst dessen man die heifsesten Gase absaugen, sie in Berührung mit dem Wasser rasch abkühlen und sie in einem Recipienten von dem weiter strömenden Wasser abscheiden kann. Ein solcher, oder angemessen abgeänderter, Apparat würde es möglich machen, Gase aus einem Ofen zu schöpfen oder den Fortgang der Verbrennung in langen Flammen zu untersuchen. Ich empfehle einen solchen Apparat den Forschern, welchen ihre Stellung Untersuchungen dieser Art nahe legt.

Ich habe meine Messingröhren mit Metallen überziehen lassen, die gegen die verschiedenen, bei der Zersetzung flüchtiger oder gasförmiger Verbindungen durch das Feuer resultirenden Substanzen mehr oder weniger empfindlich sind, und ich beabsichtige sie zur Untersuchung der Zerfallungs-Phänomene anzuwenden, indem ich sie in schweflige Säure, in Chlorwasserstoffsäure und in andere Gase eintauche, die der Einwirkung der Hitze unterworfen sind.

Um eine Vorstellung davon zu geben, in wie sonderbarer Weise dieser Apparat functionirt, will ich noch anführen, dafs man das Metallrohr mit den leichtveränderlichsten organischen Substanzen (wie z. B. Lackmustinctur), ohne dafs diese zerstört werden, überziehen und dieselben in den brennenden Feuerheerd, mittelst dessen ich operire, eintauchen und in dieser Weise gewisse Zersetzungen constatiren kann. Ist die Schichte veränderbarer Substanz hinreichend dünn, so wird sie immer gegen die Einwirkung des Feuers durch den Strom kalten Wassers geschützt sein, welcher durch das Metallrohr geht. Es ist nur nöthig, dafs dieses Rohr dünne Wände habe und aus einer die Wärme gut leitenden Substanz bestehe. Da die Masse des sehr heifsen Gases gegen die Masse des Erkaltungsapparates verschwindend klein ist, sofern das Leitungsvermögen der Gase nahezu gleich Null ist, so wird die Erkaltung des Körpers, mit welchem man Versuche anstellt, immer eine plötzliche sein, und die Umstände des Versuchs sind, ohne dafs man diefs will oder weifs, dieselben wie bei Zersetzungen durch den electrischen Funken.

Ueber die Amine des Benzylalkohols;

von *S. Cannizzaro* *).

Man betrachtet ziemlich allgemein das Toluidin Θ_7H_9N als das primäre Benzylamin. Ich habe Resultate erhalten, welche mit dieser Betrachtungsweise nicht in Einklang stehen.

Das primäre Benzylamin, dargestellt aus cyansaurem Benzyl oder aus Chlorbenzyl mittelst Ammoniak, ist eine sehr starke flüssige Base, löslich in Wasser nach allen Verhältnissen und fähig, die Kohlensäure aus der Luft unter Bildung einer krystallinischen Verbindung zu absorbiren; diese Base nähert sich nach ihren Eigenschaften dem Aethylamin und dem Amylamin. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorbenzyl läfst die drei Basen : die primäre, die secundäre und die tertiäre entstehen. Die letzte ist von mir bereits vor mehreren Jahren beschrieben worden. Die beiden anderen sind der Gegenstand einer Untersuchung, die mich jetzt beschäftigt.

*) Bulletin de la société chimique 1864, II, 126.

Ausgegeben den 8. April 1865.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXIV. Bandes zweites Heft.

Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle.

1. Ueber die Gewinnung von Cäsium- und Rubidiumverbindungen in chemisch reinem Zustande;

von *W. Heintz.*

In dem XX. Bande des Organs des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen (Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, S. 29) habe ich eine Methode beschrieben, nach welcher es mir gelungen ist, ohne die vielen Auskochungen des Platinchloridniederschlags, welche Bunsen vorschreibt, aus einer Mischung von viel Chlorkalium und wenig Chlorrubidium letzteres ziemlich rein zu erhalten.

Neuerdings habe ich bei Gelegenheit der Scheidung des Cäsiums und Rubidiums aus dem Mutterlaugensalze von Nauheim diese Methode von Neuem geprüft und meine frühere Beobachtung im Wesentlichen bestätigt gefunden. Es ist mir aber auch gelungen, die Methode so abzuändern, dafs sie zur Darstellung dieser Körper im chemisch reinen Zustande dienen kann. Ich ging auch bei dieser abgeänderten Me-

thode von der Idee aus, dafs bei anhaltendem Erhitzen einer verdünnten, Cäsium, Rubidium und Kalium enthaltenden Flüssigkeit, zu der eine ebenfalls verdünnte Platinchloridlösung in zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge hinzugefügt ist, das beim Eingiefsen der Platinlösung etwa mitgefällte Kaliumplatinchlorid sich allmälig wieder auflösen und in dem Mafse, als diefs geschieht, dagegen Rubidium- und Cäsium-Platin-Chlorid niederfallen müsse.

Dieses Princip zur Anwendung bringend habe ich zunächst das Rubidium und Cäsium aus dem Nauheimer Mutterlaugensalz in der Weise abgeschieden, dafs die von dem Platinniederschlage getrennte Mutterlauge als unhaltig verworfen werden konnte. Da es in diesem Falle darauf ankam, möglichst alles Rubidium und Cäsium in den Niederschlag zu bringen, nicht aber von ihnen das Chlorkalium ganz abzuscheiden, so liefs ich die Flüssigkeit nach Zusatz des Platinchlorids jedesmal vollkommen erkalten, wodurch sich der Absatz noch wesentlich vermehrte.

Zunächst war das Mutterlaugensalz in der von Boettger *) vorgeschriebenen Weise von einem grofsen Theil unhaltigen Salzes befreit worden. Aus einem Centner Mutterlaugensalz erhielt ich einige sechszig Pfund einer an Rubidium und Cäsium reicheren Mutterlauge. Aus dieser wurde in fünf Portionen mittelst Platinchlorid alles Rubidium und Cäsium mit vielem Kalium in Form der Platinchloridverbindungen ausgeschieden.

Soll diefs erreicht werden, so ist eine bestimmte Verdünnung erforderlich und die Menge des Platinchlorids mufs so grofs sein, dafs eine bedeutende Quantität Kaliumplatinchlorid mitgefällt wird.

---

*) Journal f. pract. Chemie XCI, 126.

Verdünnt man die Lösung zu sehr, so bleibt zu viel Cäsium- und namentlich Rubidiumplatinchlorid in der Lösung, und läfst man sie zu concentrirt, so wird das Kaliumplatinchlorid, einmal gebildet, zu schwer wieder gelöst, wodurch natürlich die vollständige Fällung des Rubidiums und Cäsiums unmöglich wird. Wendet man dagegen eine Verdünnung an, bei welcher das Kaliumplatinchlorid in der Hitze sich noch ganz leicht löst, das Cäsium und selbst auch das Rubidiumplatinchlorid aber in der Kälte fast ganz unlöslich sind, so bringt man wirklich fast die ganze Menge dieser Körper in den Niederschlag.

Ich habe gefunden, dafs das beste Verhältnifs das ist, einen Theil jener Mutterlauge mit zwei Theilen Wasser zu verdünnen. Wird diese Lösung kochend heifs mit dem zur Fällung genügenden Quantum Platinchlorid, welches ebenfalls kochend heifs und sehr verdünnt (etwa 1 Theil Platinchlorid in 50 Theilen Wasser) angewendet werden mufs, allmälig vermischt, so entsteht im ersten Moment gar kein Niederschlag. Nach einiger Zeit fängt er an, sich zu bilden, und läfst man nun nur erkalten, so ist die ganze aus der Mutterlauge gewinnbare Menge des Rubidiums und Cäsiums in dem Niederschlage enthalten und die Flüssigkeit hat nur noch eine äufserst schwach gelbliche Farbe. Durch Vorversuche im Kleinen hatte ich ermittelt, dafs der fünfte Theil jener Mutterlauge, also circa 12 bis 13 Pfund derselben, durch die Lösung von 53 Grm. Platin in dieser Weise so vollkommen von dem Rubidium- und Cäsiumgehalt befreit werden konnte, dafs wenn man die davon getrennte Flüssigkeit kochend mit einer kleinen Menge Platinchlorid versetzt und zur Trockne verdampft, der beim Auslaugen mit kaltem Wasser bleibende geringe Rückstand nur höchst geringe Spuren derselben enthält.

Der Platinniederschlag kann leicht bei sehr gelinder Wärme mittelst Wasserstoffgas in einem Tiegel zersetzt werden, dessen mit einem Loch versehener Deckel es gestattet, während des Erhitzens Wasserstoffgas in denselben einzuleiten.

Durch Auskochen der Masse mit Wasser wurden die Chlorverbindungen in Lösung gebracht, diese bis zu etwa 6 bis 7 Pfund verdünnt, und aus der Flüssigkeit mit einer Lösung von 50 Grm. Platin zweimal hinter einander die Platinverbindungen in der Weise gefällt, dafs dieselbe im kochenden Zustande allmälig mit einer kochenden, sehr verdünnten Lösung von Platinchlorid versetzt und diese Mischung einige Zeit im Kochen erhalten wurde. Dann ward auf einem möglichst heifsen Wasserbadtrichter filtrirt und kochend heifs ausgewaschen. Endlich überliefs ich die nach der zweiten Fällung erhaltene Flüssigkeit der Erkaltung. So wurden hintereinander drei Platinniederschläge erhalten, aus denen die Chlorverbindungen, wie angegeben, hergestellt wurden. Der erste Niederschlag lieferte ein Salz, das im Spectralapparat nur eine äufserst schwache Kaliumreaction, eine noch lebhafte Rubidium-, dagegen eine besonders starke Cäsiumreaction gab. Das aus dem zweiten gewonnene enthielt schon mehr Kalium, mehr Rubidium und merklich weniger Cäsium, das endlich aus dem dritten erhaltene Rubidium und Cäsium in viel geringerer Menge, dagegen sehr viel Kalium. Die Mutterlauge, welche von der dritten Portion des Platindoppelsalzes getrennt war, gab noch Rubidium-, aber keine Cäsiumreaction mehr. Indessen durch nochmalige Fällung derselben mit einer Lösung von 15 Grm. Platinchlorid in der Kochhitze, Eindunsten auf ein kleines Volum und Erkaltenlassen entstand noch ein Niederschlag, der nach der spectralanalytischen Reaction noch etwas Rubidium

und selbst noch eine Spur Cäsium enthielt. Die aber davon getrennte Mutterlauge war unhaltig.

Dieser Versuch zeigte deutlich, dafs es in der That gelingen mufs, durch partielle Fällung Rubidium und Cäsium vom Kalium und vielleicht selbst das Cäsium vom Rubidium zu scheiden.

Die Gesammtmenge der aus den Platinverbindungen wieder hergestellten Chlorverbindungen wurde defshalb kochend in vielem Wasser (circa 5 Pfund) gelöst und genau in der beschriebenen Weise mit der Lösung von nur unbedeutend weniger Platin gefällt, als in den gesammten Platinniederschlägen enthalten gewesen war. Die Mischung wurde wieder längere Zeit gekocht und der Niederschlag auf einem Wasserbadtrichter kochend ausgewaschen. Nach der Zersetzung des Niederschlags zeigte sich, dafs die Chlorverbindungen nur noch eine geringe Kaliumreaction gaben.

Bei einer Wiederholung dieser Fällung mit der Lösung der ganzen Menge Platin, welche in dem Platinniederschlag enthalten gewesen war, zeigte sich nun der Niederschlag fast frei von Kalium und durch eine weitere Fällung in derselben Weise war auch diese geringe Verunreinigung entfernt. Die Mutterlaugen von diesen Fällungen enthielten natürlich alles Chlorkalium mit wenig Chlorrubidium und auch noch Chlorcäsium.

Ganz in derselben Weise mit diesen Fällungen fortfahrend, und zwar ebenfalls anfänglich etwas weniger, später eben so viel Platinchlorid anwendend, als zur vollständigen Umwandlung der Chlormetalle in Platinverbindungen erforderlich, gelang es mir endlich, Chlorcäsium zu erhalten, welches von Chlorrubidium vollkommen frei war, aber dazu waren acht Fällungen nöthig und der gröfste Theil des Chlorcäsiums war in der alles Chlorrubidium enthaltenden Mutterlauge geblieben.

Obgleich es hiernach zwar gelingt, wenn das Cäsium gegen das Rubidium nicht allzusehr der Menge nach zurücktritt, auf diese Weise chemisch reines Chlorcäsium darzustellen, so ist diese Methode doch weder bequem noch vortheilhaft. Vielmehr ist die von Bunsen *) beschriebene Methode, welche auf der grofsen Löslichkeit, ja Zerfliefslichkeit des neutralen weinsauren Cäsiumoxyds und der Schwerlöslichkeit des sauren weinsauren Rubidiumoxyds beruht, bei Weitem vorzuziehen. Ich habe dieselbe so abgeändert, dafs eine analytische Bestimmung des Rubidium- und Cäsiumgehalts wie bei Bunsen nicht erforderlich ist.

Zu dem Ende verwandelt man die Chlormetalle, wie Bunsen vorschreibt, in schwefelsaure Salze und diese in Oxydhydrate, welche man mit Weinsäure zunächst sättigt. Die erhaltene Lösung wird mit eben so viel Weinsäure versetzt, als sie schon enthält, und durch Umkrystallisiren das saure weinsaure Rubidiumoxyd gereinigt.

Sämmtliche Mutterlaugen werden zur Trockne verdunstet, $^{5}/_{12}$ des Rückstands geglüht, die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen und der Auszug dem nicht geglühten Theil des weinsauren Salzes hinzugefügt. Man löst durch Kochen und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ein. Die Trennung geschieht ganz in der Weise, wie sie Bunsen vorgeschrieben hat.

Jene Abänderung der Methode beruht darauf, dafs das saure weinsaure Rubidiumoxyd mehr als achtmal so viel Wasser zur Lösung bedarf, als das saure weinsaure Cäsiumoxyd. In den Mutterlaugen von der Umkrystallisation des ersteren Salzes mufs also von diesem circa der achte Theil von der Menge des Cäsiumsalzes enthalten sein.

Um die Ausbeute zu vermehren kann die Bunsen'sche

) Pogg. Ann. CXIX, 3.

Methode dahin abgeändert werden, dafs man die abgedampfte Masse der weinsauren Salze mit wenig kalten Wassers auswascht, filtrirt und das eingedampfte Filtrat, wie Bunsen vorschreibt, auf einem Filtrum Feuchtigkeit anziehen läfst. Da jetzt die Menge der nicht zerfliefslichen Salze möglichst gering ist, so bleibt natürlich um so weniger von der dickflüssigen Lösung des neutralen Cäsiumsalzes auf dem Filtrum zurück.

Auswaschen darf man den Rückstand auf dem Filtrum natürlich nicht, weil sich sonst merkliche Mengen Rubidium dem Cäsiumsalz beimengen würden. Frei von Rubidium ist die Lösung indessen nicht immer. War die Temperatur der Luft aber, in welcher das Zerfliefsen des neutralen Cäsiumsalzes vor sich ging, möglichst niedrig, so gelang es mir selbst unter den günstigsten Umständen nicht, auch nur eine Spur einer Rubidiumreaction zu beobachten.

Allen's Angabe, dafs im kohlensauren Cäsium das Rubidium viel schwerer spectralanalytisch aufgefunden werden kann, als im Chlorcäsium, habe ich bestätigt gefunden. Es beruht diefs offenbar darauf, dafs das kohlensaure Rubidiumoxyd sehr viel schwerer flüchtig ist, als das kohlensaure Cäsiumoxyd. Ist ersteres daher selbst vorwaltend, so erhält man doch eine überwiegende Cäsiumreaction, die aber früher verschwindet als die Rubidiumreaction. Enthält die Substanz dagegen nur eine Spur Rubidium, so verflüchtigt sich dieses schon, ehe das kohlensaure Cäsiumoxyd verschwunden ist, aber in der Zeiteinheit in so geringer Menge, dafs gar keine Rubidiumreaction zu bemerken ist.

---

2. Ueber die Succinaminsäure;

von *R. Teuchert.*

Von den amidartigen Verbindungen des Succinyls waren folgende bisher bekannt und näher untersucht :

1) *Succinamid*, $Є^4H^8N^2Θ^2$. Diese Verbindung ist von Fehling*) dargestellt, dadurch, dafs er wässeriges Ammoniak auf Bernsteinsäureäther einwirken liefs. Es bildete sich bei öfterem Umschütteln ein weifser Bodensatz. d'Arcet hatte diese Thatsache schon bemerkt, aber diesen Körper für eine dem Oxamethan entsprechende Verbindung gehalten. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhielt Fehling die Verbindung in Nadeln krystallisirt, die bei 100° kein Wasser verloren, sich in absolutem Alkohol und Aether nicht lösten und über 200° erhitzt in Succinimid und Ammoniak zerfielen.

2) *Succinimid*, zuerst dargestellt von d'Arcet**) durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid in trockenem Ammoniakgase, erhält man am Besten durch Destillation des bernsteinsauren Ammoniaks und mehrfaches Umkrystallisiren des Destillats. Es bildet grofse, rhombische, wasserhaltige Krystalle von der Zusammensetzung $N\left\{\begin{matrix}Є^4H^4Θ^2\\H\end{matrix}\right. + H^2Θ$, welche ihr Krystallwasser schon an der Luft verlieren, leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Es schmilzt bei 210° und ist destillirbar, jedoch wird dabei ein geringer Theil zersetzt. Fehling gab diesem Körper folgende Zusammensetzung : $C^8H^3O^4 + NH^2 + 2\,HO$, und erklärte seine Bildung durch die Annahme, aus den Elementen der Säure gehe Wasser fort, während ein anderer Theil Wasser aus dem

---

*) Diese Annalen XLIX, 196.

**) Daselbst XVI, 215.

Ammoniak und dem Sauerstoff gebildet werde nach folgender Gleichung :

$$2\,(C^4H^2O^3),\ NH^3 = C^8H^4O^6 + NH^3 = C^8H^5O^4,\ NH^2 + 2\,HO.$$

Nach der jetzigen Schreibweise erklärt sich die Bildung des Succinimids ganz einfach, wie folgt :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ NH^4.H \end{matrix}\right\}O^2 = N\left\{\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ H \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O.$$

3) *Trisuccinamid* $= N^2\left\{\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ C^4H^4O^2, \\ C^4H^4O^2 \end{matrix}\right.$ von Gerhardt und Chiozza dargestellt durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Silbersuccinimid. Es krystallisirt in kleinen dreiseitigen, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslichen Blättchen.

Aus dem Succinimid hatten Laurent und Gerhardt*) folgende drei Verbindungen dargestellt :

$N\left\{\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Ag \end{matrix}\right.$ Silbersuccinimid,

$N\left\{\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ Ag \end{matrix}\right. + NH^3$ Succinimidsilberammoniak,

$\left.\begin{matrix} N\,(C^4H^4O^2\,.\,H^2) \\ Ag \end{matrix}\right\}O$ succinaminsaures Silberoxyd.

Die erste Verbindung, Succinimidsilber, erhält man nach Laurent's und Gerhardt's Angabe dadurch, dafs man eine alkoholische Succinimidlösung, zu der man einige Tropfen Ammoniak hinzugesetzt hat, bis zum Sieden erhitzt, salpetersaures Silberoxyd hinzufügt und erkalten läfst. Man erhält dann die Verbindung in Nadeln krystallisirt, welche in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heifsem dagegen sehr löslich sind; in Ammoniak ist es in allen Verhältnissen löslich. In der Kälte entwickelt es mit Kali kein Ammoniak, sogleich bei Anwendung von Wärme. Durch Zersetzung mit Salzsäure erhält man eine Lösung von Succinimid. In einer Schale schnell erhitzt explodirt es, wie das oxalsaure Silberoxyd.

---

*) Compt. rend. des travaux de chimie I, 108; Journ. f. pr. Chem. XLVII, 71.

Die bei den Analysen gefundenen Zahlen bestätigen die oben angegebene Zusammensetzung.

Löst man das Succinimidsilber in Ammoniak und läfst es freiwillig an der Luft verdunsten, so erhält man schliefslich eine Masse rechtwinkeliger Säulen, welche mit Kali schon in der Kälte Ammoniak entwickeln, mit verdünnter Salzsäure zersetzt eine Lösung geben, die durch Platinchlorid gefällt wird, und die Zusammensetzung $G^4H^4AgNO^2 + NH^3$ haben.

Läfst man Succinimidsilber, statt es in Ammoniak zu lösen, mit Wasser sieden, zu dem man nur einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, so verwandelt es sich, wie Laurent und Gerhardt angeben, unter Aufnahme von Wasserelementen in succinaminsaures Silberoxyd. Durch Concentration erhielten Laurent und Gerhardt kleine glänzende Parallelepipeden, bestehend aus kurzen rechtwinkeligen Prismen mit rhombischer Basis. Diese Substanz ist in Wasser weit löslicher, als das Succinimidsilber, explodirt nicht beim Erhitzen in einer Schale, das zurückbleibende Silber ist aber kohlehaltig. Zersetzt man es durch Salzsäure, so giebt die filtrirte Lösung beim Abdampfen nur Krystalle von Succinimid und wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Die freie Succinaminsäure konnten also diese Chemiker nicht darstellen, und sie meinten, dieselbe sei zu wenig haltbar, um isolirt werden zu können, sie zersetze sich in Succinimid und Wasser. — Fehling hatte mit Succinimid Versuche anderer Art angestellt. Er fand nämlich, dafs sich Bleioxyd schon in der Kälte in grofser Menge in Succinimidlösung ohne Ammoniakentwickelung auflöste, noch mehr beim Kochen. Er dampfte diese Lösung zunächst im Wasserbade, bis sich etwas Ammoniak entwickelte, und dann weiter unter der Luftpumpe ein, und erhielt so eine sehr zähe Masse, welche nur langsam vollkommen austrocknete, ohne zu krystallisiren. Dieser Masse giebt er die Formel : $3(C^8H^5O^4N + HO) + 4PbO$. Durch

Kohlensäure wird ein Theil des Blei's ausgefällt und die nun in Lösung bleibende Bleiverbindung enthält nach Fehling noch 40,15 pC. PbO, woraus er die Formel $3(C^8H^5NO^4 + HO) + 2PbO$ berechnet.

Auf diesen Fehling'schen Versuch wird später noch ausführlicher eingegangen werden; hier sei nur noch bemerkt, dafs er angiebt, auch der Baryt scheine eine ähnliche Verbindung mit Succinimid zu geben.

Herr Professor Heintz veranlafste mich nun, in Folge der Entdeckung der Diglycolaminsäure, zu versuchen, auf dieselbe Weise wie er diese Säure erhalten hatte die noch nicht dargestellte Succinaminsäure zu erzeugen. Die Diglycolaminsäure entsteht auf folgende Weise (diese Annal. CXXVIII, 140): Diglycolimid wird in gepulvertem Zustande mit Wasser übergossen und in die Mischung die noch warme concentrirte Lösung der äquivalenten Menge Barythydrat einfiltrirt, die erhaltene Lösung mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt, und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand enthält diglycolaminsauren Baryt neben diglycolsaurem Ammoniak. Aus dem Barytsalze wird die Säure durch Zersetzung mit Schwefelsäure dargestellt.

Genau ebenso wurde nun mit dem Succinimid verfahren, welches durch Destillation des bernsteinsauren Ammoniaks und mehrfaches Umkrystallisiren des Destillats dargestellt wurde. Es wurde davon eine Quantität in einer heifsen Lösung der äquivalenten Menge Barythydrat gelöst, die erhaltene Lösung mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und auf dem Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde mit heifsem Wasser behandelt, vom gebildeten unlöslichen bernsteinsauren Baryt abfiltrirt und zum Verdunsten hingestellt. Nach längerer Zeit hatten sich Krystalle gebildet, welche von der Mutterlauge getrennt wurden. Diese lösten sich nicht ganz vollständig in heifsem Wasser auf, sondern hinterliefsen eine

geringe Menge eines weifsen Pulvers von wahrscheinlich bernsteinsaurem Baryt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren wurden barytfreie Krystalle erhalten, welche sich nach Form und Zusammensetzung als Succinimid erwiesen. Auch aus den Mutterlaugen wurde dasselbe noch durch Abdampfen erhalten. Die Analyse davon lieferte folgende Zahlen :

0,2076 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3680 Kohlensäure, entsprechend 48,34 pC. Kohlenstoff, und 0,0992 Wasser, entsprechend 5,31 pC. Wasserstoff. Die Formel $Ɵ^4H^5NƟ^2$ verlangt 48,48 pC. Kohlenstoff und 5,05 pC. Wasserstoff.

Auf diese Weise succinaminsauren Baryt zu erhalten gelang also nicht, da sich diese Verbindung durch Kochhitze zu zersetzen schien in Succinimid, bernsteinsauren Baryt und Ammoniak. Es mufste demnach die Anwendung von Hitze vermieden werden und wurde deshalb der Versuch in folgender Weise wiederholt : Aequivalente Mengen Succinimid und Barythydrat wurden in *nur wenig erwärmter* Lösung zusammen filtrirt und dann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Es schied sich weder Succinimid noch Baryt wieder aus, ein Zeichen, dafs Einwirkung stattgefunden hatte; dagegen war die ganze Masse zu einem dicken klaren Syrup eingedunstet. Dieser vollkommen klare Syrup erstarrte beim Stehen an der Luft zu einer warzigen Krystallmasse, welche sich nicht ganz vollständig in Wasser wieder löste, sondern eine geringe Menge eines weifsen Pulvers zurückliefs. Dieses letztere ward abfiltrirt und mehrere Male ausgewaschen, wobei eine ziemliche Menge in Lösung ging. Es mufs als bernsteinsaurer Baryt angesehen werden.

0,3202 Grm. gaben 0,2434 kohlensauren Baryt, entsprechend 76,01 pC., während bernsteinsaurer Baryt 77,86 pC. verlangt.

Diese Abweichung des Versuchs von der Rechnung ist dadurch erklärlich, dafs, da der bernsteinsaure Baryt nicht unlöslich in Wasser ist, er nicht vollständig ausgewaschen werden konnte. Dieser Bildung von bernsteinsaurem Baryt

mufste natürlich auch Ammoniakbildung zur Seite stehen; diefs war auch in der That der Fall, indem sich der Rand des Schwefelsäuregefäfses unter der Glocke der Luftpumpe ringsum mit einer Krystallkruste von schwefelsaurem Ammoniak bedeckt hatte.

Die Lösung nun jener warzigen Krystallmasse wurde nochmals unter der Luftpumpe eingedampft, worauf sich der wieder zurückgebliebene Syrup vollständig und ohne Rückstand löste. In Alkohol zeigte sich diese Masse unlöslich; es wurde daher versucht die Substanz durch Alkohol zu fällen und auf diese Weise zu reinigen. Und zwar wurde der Alkohol nach und nach zugesetzt, bis zuerst ein bleibender Niederschlag entstand. Dieser erste Niederschlag setzte sich pulverförmig am Boden ab, seine Menge war aber so gering, dafs er nicht weiter untersucht werden konnte; ich hielt ihn noch für bernsteinsauren Baryt. Die überstehende Flüssigkeit wurde daher abfiltrirt, noch mehr Alkohol hinzugefügt, und nun 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich auf dem Boden und den Wänden des Gefäfses eine ansehnliche Masse von kleinen concentrisch gruppirten Krystallnadeln ausgeschieden, die aber zum Theil so klein waren, dafs sie selbst bei sehr starker Vergröfserung keine bestimmte Form erkennen liefsen. Die gröfseren zeigten unter dem Mikroscop die in Figur 1 auf Tafel I abgebildete Form. Sie wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt und ausgeprefst, und aus der Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von Alkohol eine neue Quantität derselben abgeschieden und so fort, bis schliefslich die ganze Masse bis auf eine geringe Spur daraus abgeschieden war. Die ganze Menge der Krystalle wurde dann noch einmal in Wasser gelöst und dann wieder auf die angegebene Weise mit Alkohol ausgeschieden.

Diese so erhaltene Krystallmasse war nun reiner *succinaminsaurer Baryt.* Es stellt dieses Salz weifse, schön seideglänzende Nadeln von angegebener Form dar, in gröfseren Krystallen konnte es leider nicht erhalten werden.

In Wasser lösen sie sich sehr leicht; die Lösung ist neutral. In absolutem Alkohol und in Aether sind sie ganz unlöslich, löslicher dagegen in verdünntem Alkohol. Für sich erhitzt verändert sich dieses Salz bei 100 bis 130° C. nicht. Bei höherer Temperatur schmilzt es und schwärzt sich unter Blasenwerfen, worauf es dann unter Zurücklassung von kohlensaurem Baryt verbrennt. Wird es der trockenen Destillation unterworfen, so bilden sich zuerst Wasserdämpfe, darauf entwickeln sich dicke weifse Nebel, welche sich theils im Retortenhalse zu farblosen Krystallen verdichten, theils sich in dem condensirten Wasser auflösen, aufserdem entsteht eine geringe Menge brenzlicher Producte. Das wässerige Destillat, so wie die Auflösung der Krystalle reagiren stark alkalisch und riechen nach Ammoniak. Hinzugefügte Salzsäure bewirkt weifse Nebel und starke Entwickelung von Kohlensäure. Das Destillat besteht demnach aus kohlensaurem Ammoniak.

Erhitzt man die wässerige Lösung des succinaminsauren Baryts zum Sieden, so zerfällt er in bernsteinsauren Baryt, welcher als weifses Pulver zu Boden fällt, gleichzeitig entwickelt sich Ammoniak. Mit Kalihydrat entwickelt die Lösung in der Kälte schon Ammoniak.

Die Umsetzung dieses Salzes beim Kochen mit Wasser dürfte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$2\left[N\left.\begin{matrix}(\Theta^4H^4\Theta^2.H^2)\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta\right] + 2\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2\\ Ba^2\end{matrix}\right\}\Theta^2, \left.\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2\\ NH^4.H\end{matrix}\right\}\Theta^2 + NH^3.$$

Mit der Zeit scheint sich das Salz von selbst etwas zu zersetzen, da es sich, wenn es längere Zeit trocken aufbewahrt ist, nicht mehr vollkommen klar löst, und die frische

Lösung dann Ammoniak entwickelt, welches an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstabe geringe, aber unverkennbare Salmiaknebel bildet. Dafs ich es aber wirklich mit succinaminsaurem Baryt zu thun hatte, davon überzeugte mich die Analyse desselben. Zu diesem Behuf wurde das Salz zunächst bei 100 bis 110° C. getrocknet, wobei es nur ganz unbedeutend an Gewicht abnahm. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,2139 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,1139 kohlensauren Baryt.

II. 0,2443 Grm. gaben 0,2008 Kohlensäure und 0,0718 Wasser. Im Schiffchen blieben 0,1304 kohlensaurer Baryt.

III. 0,1538 Grm. lieferten 0,1300 Kohlensäure und 0,0494 Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0810 kohlensaurer Baryt.

IV. 0,4460 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben Ammoniak, welches 2,4 CC. Normaloxalsäure sättigte, entsprechend 0,0336 Grm. = 7,53 pC. Stickstoff.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kohlenstoff	—	25,67	26,35	—	26,01
Wasserstoff	—	3,26	3,58	—	3,42
Baryum	37,03	37,12	36,75	—	36,93
Stickstoff	—	—	—	7,53	7,53
Sauerstoff	—	—	—	—	26,11
					100,00.

	berechnet			
Kohlenstoff	26,02	4 Ɵ	=	48
Wasserstoff	3,25	6 H	=	6
Baryum	37,13	1 Ba	=	68,5
Stickstoff	7,58	1 N	=	14
Sauerstoff	26,02	3 Θ	=	48
	100,00			184,5.

Es kommt demnach diesem Salze die Formel zu :

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Ɵ^4H^4Θ^2\\ Ba\end{matrix}\right\}Θ.\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

Aus diesem Salze versuchte ich nun die Succinaminsäure selbst sowie andere Salze derselben durch Zersetzung mit Schwefelsäure und mit schwefelsauren Salzen darzustellen.

Behufs der Darstellung der Säure wurde die Lösung einer gewogenen Menge des Barytsalzes mit etwas weniger Schwefelsäure versetzt, als zur vollkommenen Fällung des Baryts nöthig war. Die Flüssigkeit aber direct oder nach längerem Stehen vom Niederschlage abzufiltriren gelingt nicht, da fast die ganze Masse desselben mit durch's Filter läuft. Es wurde daher so damit verfahren, wie bei der Darstellung der Diglycolaminsäure. Die ganze Masse wurde nämlich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zur Trockne verdampft und dann mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Aber auch so gelang es erst nach mehrmaligem Filtriren, die Flüssigkeit ganz klar zu erhalten. Die klare Lösung wurde unter der Luftpumpe bis fast zur Trockne gebracht. Es waren zwar grofse, aber nichtsdestoweniger weder mefsbare, noch überhaupt näher bestimmbare Krystalle angeschossen. Dem Anscheine nach waren es rechtwinkelige Prismen, an denen man aber keine Endflächen erkennen konnte. Auch durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es nicht, bessere Krystalle zu erzielen.

Bei der Zersetzung des succinaminsauren Baryts durch Schwefelsäure hätten sich drei Körper bilden können : nämlich Succinimid, Succinaminsäure und saures bernsteinsaures Ammoniak, welche drei sich nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Denn tritt zum Succinimid ein Molecul Wasser, so entsteht Succinaminsäure :

$$N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N(\Theta^4H^4\Theta^2.H^2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

und nimmt diese Säure noch ein Molecul Wasser auf, so erhält man bernsteinsaures Ammoniak :

$$\left.\begin{matrix}N(\Theta^4H^4\Theta^2.H^2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2\\NH^4.H\end{matrix}\right\}\Theta^2.$$

Es hätte also bei obiger Zersetzung statt der erwarteten Succinaminsäure durch Ein- oder Austritt von Wasser saures bernsteinsaures Ammoniak oder Succinimid entstehen können.

Dafs keiner von diesen beiden Körpern sich gebildet hatte, sah man zunächst an der Form. Succinimid krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, die an der Luft oder über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren und verwittern, während saures bernsteinsaures Ammoniak sehr leicht in schönen Krystallen des ein und eingliedrigen Krystallsystems krystallisirt. Beides war nicht der Fall. Ich erhielt grofse, rechtwinkelige, mit ihrer Basis aufsitzende Krystalle. Aber auch ihre sonstigen Eigenschaften stimmten nicht mit denen der beiden anderen Körper überein. Sie lösten sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol oder Aether, in verdünntem Alkohol dagegen waren sie löslich; die Lösung reagirte stark sauer und schmeckte angenehm sauer. Succinimid dagegen reagirt nur sehr schwach sauer und schmeckt salpeterartig. Mit Natronlauge entwickelten die Krystalle schon in der Kälte Ammoniak. Auf 100 bis 110° C. erhitzt veränderten sie sich gar nicht, nahmen auch nur höchst unbedeutend an Gewicht ab; höher erhitzt, bis 300° und darüber, schmelzen sie und zersetzen sich dabei in Succinimid und Wasser. Aber auch mit bernsteinsaurem Ammoniak konnte ich es hier nicht zu thun haben; denn wurde die alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt, so entstand selbst nach mehreren Tagen keine Spur von Ammoniumplatinchlorid; wurde dagegen die Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt und dann Platinchlorid zugesetzt, so entstand sofort ein beträchtlicher gelber Niederschlag. Also auch hier beim Kochen dieselbe Zersetzung, wie beim Barytsalze, Aufnahme von Wasser und Bildung von bernsteinsaurem Ammoniak. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dafs ich wirklich Succinaminsäure vor mir hatte.

Um nun dessen gewifs zu sein, stellte ich eine Elementaranalyse davon an. Wider alles Erwarten stimmten jedoch die dabei erhaltenen Zahlen nur unvollkommen mit den berechneten überein, ein Umstand, den ich dadurch erklären zu dürfen glaube, dafs die Substanz noch nicht vollkommen rein war.

Die Substanz wurde defshalb mehrmals umkrystallisirt, wobei jedoch nie gute Krystalle erhalten wurden, und wonach sie noch immer eine geringe Spur Baryt enthielt, der aber, da die Menge desselben zu gering war, der Analyse keinen wesentlichen Schaden thun konnte. Sie lieferte nun zwischen Fliefspapier und dann bei 100° C. getrocknet, wobei sie nicht an Gewicht abnahm, folgende Zahlen :

0,2990 Grm. gaben 0,1615 Wasser, entsprechend 5,98 pC. H und 0,4415 Kohlensäure = 40,15 pC. Kohlenstoff.

Die Formel der Succinaminsäure $\left.\begin{matrix}N(\mathrm{G^4H^4\Theta^2 . H^2}) \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ aber verlangt 5,98 pC. H und 41,03 pC. G, während saures bernsteinsaures Ammoniak 35,56 pC. G und 6,67 pC. H, und Succinimid 48,48 pC. G und 5,05 pC. H enthält.

Es konnte also auch dieser Analyse nach keiner von den beiden genannten Körpern sein. Im Gegentheil genügt die Analyse, um zu beweisen, dafs die Krystalle der Hauptmasse nach aus Succinaminsäure bestanden.

Es wurde nun eine zweite Menge davon dargestellt, dabei aber so verfahren, dafs die Lösung des succinaminsauren Baryts ganz genau mit Schwefelsäure zersetzt wurde, so dafs also weder Baryt noch Schwefelsäure überschüssig waren. Als nun aber die Lösung unter der Luftpumpe verdampft worden war, zeigte es sich, dafs sich die ganze Krystallmasse zu bernsteinsaurem Ammoniak umgesetzt hatte. Die Krystalle zeigten nicht nur die Form des bernsteinsauren Ammoniaks, sondern ihre Lösung gab auch auf Zusatz von

Platinchlorid sofort einen beträchtlichen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. — Demnach mufs der Versuch, die Succinaminsäure in freiem Zustande *ganz rein* darzustellen, wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit vorläufig als gescheitert angesehen werden. Dafs sie aber wirklich im freien Zustande existenzfähig ist, sieht man aus obigen Versuchen; vielleicht könnte sie auf andere Weise, etwa durch Zersetzung des Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff, leichter rein erhalten werden. Mangel an Zeit hat mich verhindert, diesen Versuch anzustellen.

Die Salze der Succinaminsäure sind gröfstentheils gut krystallisirbar, wenn es auch schwer hält, schöne Krystalle zu erzielen, da man bei ihrer Darstellung Hitze vermeiden mufs. Sie sind theils wasserfrei, theils wasserhaltig, mehr oder weniger löslich in Wasser, und die Lösungen scheinen sich alle in der Siedehitze zu zersetzen, während sie im festen Zustande bis 100° C. und darüber erhitzt werden können, ohne sich dabei zu verändern. Die Lösungen entwickeln mit Kali schon in der Kälte Ammoniak, während die trockenen Salze mit Natronkalk angerieben diefs nicht thun, wefshalb der Stickstoff auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden konnte.

Folgende Salze sind von mir dargestellt worden :

1. *Succinaminsaures Silberoxyd.* — Versetzt man die concentrirte Lösung des succinaminsauren Baryts mit einer concentrirten neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen weifsen krystallinischen Niederschlag; nimmt man verdünnte Lösungen, so scheidet sich der Niederschlag sehr voluminös erst nach einiger Zeit ab; gar nicht erhält man ihn, wenn die Silberlösung sauer ist. — Filtrirt man den Niederschlag ab und läfst das Filtrat noch einige Tage stehen, so bilden sich auf dem Boden des Gefäfses kleine wohlausgebildete Krystalle mit glänzenden

Flächen und von eigenthümlicher Form. Sie bilden rhombische Säulen von 155°42′ mit starker Abstumpfung der scharfen Säulenkante, und einer schärferen und stumpferen auf die Abstumpfungsfläche aufgesetzten schiefen Endfläche. Die Abstumpfungsfläche ist sehr ausgebildet, so dafs die Krystalle tafelförmig erscheinen (Fig. 2 auf Tafel I). Die daran gemessenen Winkel sind folgende*) :

$$s : s = 155^0 42'$$
$$s : A = 102^0 36'$$
$$p : A = 103^0 36'$$
$$p' : A = 82^0 5'.$$

Diese Krystalle nun, so wie der Niederschlag, waren succinaminsaures Silberoxyd. Letzterer wurde ausgewaschen, bis kein Baryt mehr im Waschwasser nachweisbar war, wobei sich jedoch eine ziemliche Menge des Salzes löste, sodann ausgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Am Lichte schwärzt sich dieses Salz schnell. Es löst sich schwer in Wasser, gar nicht in Alkohol, die wässerige Lösung scheint sich durch Kochen nicht zu zersetzen. Bringt man dagegen das Salz in kochendes Wasser, so überzieht es sich mit einer schwarzen Schicht und löst sich nicht auf. In Ammoniak löst es sich in allen Verhältnissen. Beim freiwilligen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt ein weifser, verwittert aussehender Körper zurück, der sich nicht in kaltem, schwierig in siedendem Wasser löst. Das succinaminsaure Silberoxyd nimmt bei 100° nicht an Gewicht ab und kann bis 180° erhitzt werden, ohne dafs Zersetzung eintritt. Beim Erhitzen auf 200° und darüber bräunt es sich, wird dann schwarz und verbrennt schliefslich sehr leicht,

*) Diese Bestimmung der Winkel konnte nicht auf's Genaueste ausgeführt werden, da nicht alle Flächen gleich gut spiegelten und die Krystalle am Lichte sich bald schwärzten.

unter Entwickelung eines erstickend riechenden Dampfes, zu metallischem, kohlefreiem Silber.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

I. 0,1206 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0583 Silber.

II. 0,1720 Grm. bei 100° getrockneter Substanz liefsen 0,0839 Silber rückständig.

III. 0,1646 Grm. hinterliefsen 0,0798 Silber.

IV. 0,4728 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,1141 Wasser und 0,3622 Kohlensäure, im Schiffchen blieben 0,2294 Silber zurück.

V. 0,4560 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben Ammoniak, welches 1,99 CC. Normaloxalsäure sättigte, entsprechend 0,0279 Grm. oder 6,12 pC. Stickstoff.

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung folgende :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	—	—	—	20,89	—
Wasserstoff	—	—	—	2,68	—
Silber	48,34	48,78	48,48	48,52	—
Stickstoff	—	—	—	—	6,12
Sauerstoff	—	—	—	—	—

	Mittel	berechnet			
Kohlenstoff	20,89	21,43	4 C	=	48
Wasserstoff	2,68	2,68	6 H	=	6
Silber	48,53	48,21	1 Ag	=	108
Stickstoff	6,12	6,25	1 N	=	14
Sauerstoff	21,78	21,43	3 O	=	48
	100,00	100,00			224.

Dem succinaminsauren Silberoxyd kommt demnach die Formel zu : $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\Ag\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right.$.

Die oben erwähnten Eigenschaften dieses Silbersalzes sind nun wesentlich verschieden von denen, welche Laurent und Gerhardt bei dem von ihnen als succinaminsaures Silberoxyd angeführten Salze aufstellen. Nach ihnen ist dieses Salz in Wasser leicht löslich, während sich das eben

beschriebene Salz in kaltem Wasser nur sehr schwierig löst, und wenn es mit heifsem Wasser in Berührung kommt, sich schnell mit einer schwarzen Schicht überzieht und sich dann nicht löst. Das beim Glühen zurückbleibende Silber ist bei Laurent's Salze kohlehaltig, während ich bei dem von mir dargestellten nichts davon wahrnehmen konnte. Laurent erhielt durch Zersetzung mit Salzsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung Succinimid; diesen Versuch habe ich zwar nicht angestellt, aber analog der Zersetzung des Barytsalzes durch Schwefelsäure wäre, wenn Laurent und Gerhardt wirklich succinaminsaures Silberoxyd gehabt hätten, jedenfalls nicht Succinimid, sondern saures bernsteinsaures Ammoniak entstanden.

Es wurden daher die Versuche von Laurent und Gerhardt genau so wiederholt, wie dieselben (Journ. f. pract. Chemie XLVII, 71) angegeben sind. Succinimid wurde in alkoholischer Lösung siedend heifs mit einer äquivalenten Menge einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt und einige Zeit damit gekocht. Beim Erkalten setzten sich sehr schnell Krystallnadeln von Succinimidsilber ab, die sich nach der Angabe in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer lösten, leichter dagegen in heifsem Wasser und Alkohol; in Ammoniak waren sie in allen Verhältnissen löslich. Beim schnellen Erhitzen in einer Schale verpufften sie. Es war also das von Laurent beschriebene Silbersuccinimid. — Nachdem dasselbe aus heifsem Alkohol umkrystallisirt war, wurde es mit Wasser, dem nur einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren, längere Zeit gekocht. Beim Erkalten schieden sich kleine glänzende Krystalle ab, welche unter dem Mikroscop die in Fig. 3 auf Tafel I angegebene Form hatten.

Diese Krystalle explodirten nicht beim Erhitzen und liefsen beim Verbrennen kohlehaltiges Silber zurück; durch

Glühen im Gasgebläse gelang es aber, die Kohle daraus vollständig zu entfernen. Sie enthielten Wasser, welches aber bei 100° vollständig wegging, wodurch sie ihren Glanz verloren und matt wurden. Der Wassergehalt betrug im Mittel 4,51 pC.

Diese Verbindung hat zwar die Eigenschaften, ist jedoch nicht so zusammengesetzt wie die von Laurent und Gerhardt als succinaminsaures Silberoxyd analysirte, was durch die Analyse derselben bewiesen wird. — Ich habe den Versuch zu wiederholten Malen angestellt, das Succinimidsilber bald kürzere, bald längere Zeit mit Wasser gekocht, bald nur einige Tropfen Ammoniak, bald eine etwas größere Menge hinzugefügt, immer erhielt ich die beschriebenen Krystalle.

Behufs der Analyse wurden sie über Schwefelsäure getrocknet, bis sie nicht mehr an Gewicht abnahmen. Zu den Silberbestimmungen und Analysen wurden Proben von immer neu dargestelltem Material genommen. Bei den Silberbestimmungen wurde die vollständige Verbrennung der Kohle durch Erhitzen im Gasgebläse erzielt. Das rückständige Silber enthielt nie eine Spur Kohle. Die durch die Analysen erhaltenen Zahlen sind folgende :

I. 0,2674 Grm. verloren 0,0123 Wasser bei 100° und gaben 0,1340 Silber.

II. 0,2440 Grm. verloren 0,0105 Wasser und gaben 0,1220 Silber.

III. 0,3197 Grm. lieferten 0,1610 Silber.

IV. 0,2695 Grm. verloren 0,0121 Wasser und hinterließen 0,1361 Silber.

V. 0,5375 Grm. verloren 0,0220 Wasser und gaben 0,2719 Silber.

VI. 0,2188 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,0495 Wasser und 0,1821 Kohlensäure. Im Schiffchen blieben 0,1100 Silber.

VII. 0,2807 Grm. lieferten 0,0549 Wasser und 0,1871 Kohlensäure. Im Schiffchen 0,1161 Silber.

VIII. 0,2426 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben Ammoniak, welches 1,2 CC. Normaloxalsäure sättigte, entsprechend 0,0168 Grm. oder 6,92 pC. Stickstoff.

Die procentische Zusammensetzung ist demnach folgende :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	—	—	—	—	—	22,69
Wasserstoff	—	—	—	—	—	2,51
Silber	50,11	50,00	50,36	50,50	50,59	50,27
Stickstoff	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

	VII.	VIII.	Mittel	berechnet			
Kohlenstoff	22,12	—	22,41	22,33	8 Θ	=	96
Wasserstoff	2,64	—	2,57	2,33	10 H	=	10
Silber	50,33	—	50,31	50,23	2 Ag	=	216
Stickstoff	—	6,92	6,92	6,51	2 N	=	28
Sauerstoff	—	—	17,79	18,60	5 Θ	=	80
				100,00			430.

Für diese Silberverbindung würde demnach die Formel aufzustellen sein : $2\left(N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2\\Ag\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ und diefs ein Silbersuccinimidhydrat sein. Es krystallisirt gewöhnlich in kleinen glänzenden Krystallen, die wahrscheinlich aus rhombischen Prismen bestehen mit starker Abstumpfung der einen Kante und auf die Säulenflächen aufgesetztem Octaëder; seltener erhielt ich etwas gröfsere Krystalle, bei denen die Abstumpfungsfläche sehr ausgebildet war, so dafs die Krystalle tafelförmig wurden. Durch das Trocknen bei 100° verlieren die Krystalle ihren Glanz, werden matt und rein weifs. Sie sind in kaltem Wasser und Alkohol nicht leicht löslich, leichter in kochendem, zersetzen sich jedoch bei längerem Kochen mit Wasser ein wenig. Beim Erhitzen verpuffen sie nicht, wie das Succinimidsilber, lassen jedoch, wenn sie nicht sehr scharf im Gasgebläse geglüht werden, kohlehaltiges Silber zurück.

Da nun **Laurent** und **Gerhardt** eine Verbindung erhielten, welche durch die Analyse die Zusammensetzung des succinaminsauren Silberoxyds zeigte, dieses aber mit dem von mir dargestellten succinaminsauren Silberoxyd nicht identisch sein kann, so könnte dieses Salz nur ein zweites Hydrat des Succinimidsilbers sein von der Zusammensetzung

$$N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2\\ Ag\end{matrix}\right. + H^2\Theta,$$

welches natürlich dieselben Zahlen wie das succinaminsaure Silberoxyd geben mufs, wenn die Annahme nicht wahrscheinlicher wäre, dafs die Analysen von **Laurent** und **Gerhardt** aus irgend einem Grunde nicht genau gewesen sind. Für dieselbe spricht der Umstand, dafs es mir niemals gelang, trotz der vielfältigsten Variationen in der Methode der Darstellung dieses Körpers, eine andere Substanz zu erhalten, als die von mir analysirte.

2. *Succinaminsaures Kupferoxyd.* — Vermischt man die Lösungen äquivalenter Mengen schwefels. Kupferoxyds und succinamins. Baryts, so erhält man nach dem Abfiltriren des schwefels. Baryts eine tiefblaue Lösung, welche nach dem Abdampfen unter der Luftpumpe ein dunkelspangrünes krystallinisches Pulver zurückläfst, welches unter dem Mikroscop betrachtet aus rhombischen Blättchen besteht, deren scharfe Seitenkante stark abgestumpft ist; oft ist auch die stumpfe Kante abgestumpft, so dafs sie rechtwinkelig vierseitig erscheinen. Der stumpfe Winkel des Rhombus beträgt ungefähr 100° (Fig. 4 auf Tafel I).

Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, ganz unlöslich in Alkohol, so dafs es aus der wässerigen Lösung durch letzteren als dunkelgrünes Pulver ausgefällt wird. Die wässerige Lösung wird in der Siedehitze zersetzt, unter Ausscheidung von bernsteinsaurem Kupferoxyd und Kupferoxyd, welches letztere sich dabei an die Wand des Gefäfses anlegt. — Das trockene Salz scheint sich allmälig von selbst zu zer-

setzen, da es sich nach längerem Aufbewahren auch in sehr vielem Wasser nicht mehr vollständig löst, sondern einen unlöslichen hellblauen Rückstand zurückläfst. Durch Ammoniak wird die Lösung tief dunkelblau gefärbt, woraus durch Alkohol ein smalteblaues Pulver ausgeschieden wird.

Auf 100 bis 110° erhitzt nimmt das succinaminsaure Kupferoxyd nicht an Gewicht ab, bei 150° dagegen fängt es an sich zu zersetzen; stärker erhitzt schmilzt es, bläht sich stark auf, und bei der trockenen Destillation entsteht dann eine eigenthümlich riechende, sauer reagirende Flüssigkeit. Wird die Lösung dieses Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers unter der Luftpumpe verdunstet, so hinterbleiben Krystalle, deren Lösung sauer reagirt und durch alkoholische Platinchloridlösung nicht gefällt wird, die also jedenfalls Succinaminsäure sind. Mangel an Material verhinderte mich jedoch, weitere Versuche darüber anzustellen.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate :

I. 0,2356 Grm. bei 100° getrockneter Substanz hinterliefsen nach dem Glühen 0,0630 Kupferoxyd, entsprechend 21,35 pC. Cu.

II. 0,1441 Grm. gaben 0,0552 Wasser, entsprechend 4,26 pC. Wasserstoff; im Schiffchen blieben 0,0385 Kupferoxyd = 21,30 pC. Cu. Die Wägung der Kohlensäure mifsglückte.

III. 0,2480 Grm. lieferten 0,0895 Wasser und 0,2981 Kohlensäure. Im Schiffchen blieb ein Rückstand von 0,0656 Kupferoxyd.

IV. 0,4877 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben Ammoniak, welches 3,06 CC. Normaloxalsäure sättigte, entsprechend 0,0428 Grm. oder 8,78 pC. Stickstoff.

Demnach ist die procentische Zusammensetzung folgende :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kohlenstoff	—	—	32,89	—	32,89
Wasserstoff	—	4,26	4,09	—	4,17
Kupfer	21,35	21,30	21,55	—	21,41
Stickstoff	—	—	—	8,78	8,78
Sauerstoff	—	—	—	—	32,75
					100,00.

	berechnet			
Kohlenstoff	32,50	4 Є	=	48
Wasserstoff	4,06	6 H	=	6
Kupfer	21,46	1 Cu	=	31,7
Stickstoff	9,48	1 N	=	14
Sauerstoff	32,50	3 Θ	=	48
	100,00			147,7.

Die Formel des Kupfersalzes ist demnach ganz analog der des Barytsalzes : $N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\text{Є}^4H^4\Theta^2 \\ Cu\end{matrix}\right\}\Theta \\ H \\ H\end{matrix}\right.$.

3. *Succinaminsaures Bleioxyd.* — Wie schon oben erwähnt hatte Fehling gefunden, dafs die wässerige Lösung des Succinimids Bleioxyd in grofser Menge auflöst, ohne dafs sich dabei Ammoniak entwickelte. Beim Abdampfen der Lösung unter der Luftpumpe bildete sich eine zähe Masse, welche nur langsam vollkommen austrocknete und dann schon unter 100° zu einer klaren Masse schmolz, ohne dabei an Gewicht zu verlieren. Alkohol fällte die Lösung, es bildete sich eine zähe klare Masse, eine concentrirte Lösung von Succinimid-Bleioxyd in Wasser. Er fand in der trockenen Substanz im Mittel :

Kohlenstoff	18,63
Wasserstoff	2,57
Sauerstoff	15,93
Stickstoff	5,23
Bleioxyd	57,64.

Hieraus berechnet er folgende Zusammensetzung dieser Verbindung : 3 Aeq. Succinimid + 4 Aeq. Bleioxyd + 3 Aeq. Wasser = $3(C^8H^5O^4N + HO) + 4PbO$, welche in Procenten verlangt :

24 C	18,85
18 H	2,32
15 O	15,56
3 N	5,50
4 PbO	57,77
	100,00.

Er giebt ferner an, dafs schon durch Kohlensäure die Verbindung zersetzt wird; es fällt kohlensaures Bleioxyd nieder, doch kann auf diese Weise nicht alles Bleioxyd ausgefällt werden, ein Theil bleibt in der Lösung zurück. Wird die durch Kohlensäure vollkommen gefällte Lösung unter der Luftpumpe abgedampft, so bleibt eine weifse porcellanartige Masse, welche schon unter 100° schmilzt. Von dieser hat er nur eine Bleibestimmung gemacht und 40,15 pC. Bleioxyd darin gefunden, woraus er die Formel : $3\,(C^8H^5O^4N + HO) + 2\,PbO$ ableitet.

Da ich nun auf ähnliche Weise, durch Einwirkung von Barythydrat auf Succinimid, das Barytsalz der Succinaminsäure erhalten hatte, so vermuthete ich, dafs man auch das Bleisalz auf diese Weise erhalten könne, und wiederholte die Versuche von Fehling.

Succinimidlösung wurde mit überschüssigem Bleioxyd (gewöhnlicher Bleiglätte) einige Zeit erhitzt, ohne dafs dabei Ammoniakentwickelung eintrat, sodann abfiltrirt und die ganz klare Lösung unter der Luftpumpe eingedampft, bis sich ein klarer, dicker Syrup gebildet hatte. Derselbe zog jedoch beim Wiederauflösen in Wasser aus diesem und aus der Luft Kohlensäure an. Ich versuchte ihn so zu reinigen, dafs ich die filtrirte Lösung mit viel Alkohol fällte. Nach Verlauf eines Tages hatte sich der dicke Syrup wieder abgesetzt; ich wiederholte diese Fällung noch einige Male. Da sich aber immer wieder beim Auflösen in Wasser kohlensaures Bleioxyd ausschied und ich auf diese Weise jedenfalls keine constante Verbindung erhalten konnte, so leitete ich in die ganze Lösung Kohlensäure, bis sich kein kohlensaures Bleioxyd mehr bildete, und filtrirte letzteres ab. Es mufste also die Verbindung jetzt in Lösung sein, welcher Fehling die Formel $3\,(C^8H^5O^4N + HO) + 2\,PbO$ giebt. — Anstatt nun aber, wie Fehling, diese Lösung unter der Glocke der

Luftpumpe abzudampfen, versetzte ich sie mit viel absolutem Alkohol. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich die Verbindung theils in schönen, fast zolllangen, concentrisch gruppirten Krystallnadeln, theils in ebenso gruppirten sehr kleinen Schüppchen abgesetzt. Der darüber stehende Alkohol war klar, und es war nur noch sehr wenig Blei darin nachzuweisen, so dafs sich auf Zusatz von noch mehr Alkohol nichts mehr von dem Salze ausschied.

Die Krystalle wurden wieder aufgelöst und noch einmal auf dieselbe Weise mit Alkohol gefällt, sodann zwischen Fliefspapier ausgeprefst, zunächst im Exsiccator, dann bei 100° getrocknet, wobei sie nur unbedeutend an Gewicht abnahmen.

I. 0,4645 Grm. trockener Substanz gaben beim Glühen 0,1095 Bleioxyd und 0,1185 Blei oder 0,2202 Grm. = 47,40 pC. Pb.

II. 0,2140 Grm. lieferten 0,0597 Wasser und 0,1698 Kohlensäure. Im Schiffchen blieben 0,1050 Bleioxyd und 0,0035 Blei oder 0,1010 Grm. = 47,19 pC. Pb.

	I.	II.	berechnet			
Kohlenstoff	—	21,64	21,85	$4\,\mathrm{C}$	=	48
Wasserstoff	—	3,09	2,73	$6\,\mathrm{H}$	=	6
Blei	47,40	47,19	47,20	$1\,\mathrm{Pb}$	=	103,7
Stickstoff	—	—	6,37	$1\,\mathrm{N}$	=	14
Sauerstoff	—	—	21,85	$3\,\mathrm{O}$	=	48
			100,00			219,7.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dafs ich auf die angegebene Weise das succinaminsaure Bleioxyd erhalten hatte von der Formel $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ Pb\end{matrix}\right\}O\\ H\\ H\end{matrix}\right.$, während die Formeln, welche Fehling berechnete, vielleicht ein basisches und ein saures Salz dieser Säure ausdrücken dürften. Denn man braucht nur die Formel, welche Fehling für die erstere Verbindung aufstellt, zu verdoppeln, so erhält man :

$$6\left(N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2 \\ Pb\end{matrix}\right\}\Theta \atop \begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right) + Pb^2\Theta,$$ welche Formel nach den neueren Atomwerthen folgende procentische Zusammensetzung verlangt :

		in 100	Fehling fand im Mittel
24 Θ	288	18,68	18,63
36 H	36	2,34	2,57
19 Θ	304	19,72	20,06
8 Pb	829,6	53,81	53,51
6 N	84	5,45	5,23
	1541,6	100,00	100,00.

Das saure Salz würde dagegen eine andere Formel erhalten als Fehling aus der einzigen Bleibestimmung berechnete, nämlich : $2\left(N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2 \\ Pb\end{matrix}\right\}\Theta \atop \begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right) + N\left\{\begin{matrix}\Theta^4H^4\Theta^2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \atop \begin{matrix}H \\ H\end{matrix}$, welche Formel $^1/_2$ Molecul Wasser = HO mehr hat, als die Fehling'sche; dagegen stimmt nach dieser Formel der berechnete Bleigehalt genauer mit dem gefundenen überein, als nach der von Fehling aufgestellten; letzterer entsprechen nämlich 40,78 pC. Bleioxyd, während jene nur 40,09 pC. verlangt und Fehling 40,15 pC. fand.

Allein ich glaube, dafs diese eine Bleibestimmung mit irgend einem Fehler behaftet ist; denn in der mit überschüssiger Kohlensäure behandelten Flüssigkeit war wesentlich nur das neutrale Bleisalz der Succinaminsäure enthalten, welches durch Alkohol daraus gefällt wurde. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten eine ganz unbedeutende Menge noch Blei enthaltender Substanz, und die Lösung des durch Alkohol krystallisirten Salzes wurde durch Kohlensäure nicht mehr gefällt.

Das neutrale succinaminsaure Bleioxyd bildet schöne lange, schwach seideglänzende, sehr zerbrechliche Nadeln,

welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol ganz unlöslich sind. Die wässerige Lösung ist neutral und bleibt in der Kochhitze klar, auch konnte keine Ammoniakentwickelung bemerkt werden, es scheint demnach dieses Salz in der Kochhitze haltbar zu sein. Durch Kohlensäure wird die Lösung nicht zersetzt. Bis 100° kann es ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen erhitzt werden; darüber hinaus fängt es bald an zu schmelzen und Blasen zu werfen, worauf es unter Aufblähen verkohlt.

4. *Succinaminsaures Zinkoxyd.* — Dieses, sowie die folgenden Salze, wurden dargestellt durch Vermischen der Lösung des succinaminsauren Baryts mit denen der betreffenden schwefelsauren Salze und Eindampfen unter der Luftpumpe.

Das Zinksalz erhielt ich hierbei in kleinen, glänzenden, sternförmig vereinigten Prismen; dieselben waren äufserst dünn. Gröfsere Krystalle konnten trotz mehrfältigen Umkrystallisirens nicht erhalten werden. Sie erschienen als sehr dünne rechtwinkelige Säulen, auf denen bei den wohlausgebildetsten Krystallen vier Endflächen aufsitzen (Fig. 5 auf Tafel I), von welchen aber meist nur zwei zu gröfserer Entwickelung kommen, während die beiden anderen fehlen. Die Winkel der Krystalle konnten nicht gemessen werden. Fein gepulvert ist dieses Salz in Wasser leicht löslich, kaum löslich in verdünntem und unlöslich in absolutem Alkohol, so dafs es sich aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol nach einiger Zeit in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln abscheidet, welche dieselbe Form zu haben scheinen, wie das aus Wasser krystallisirte Salz.

Die Krystalle sind wasserfrei; bei 100 bis 110° nimmt das Salz gar nicht an Gewicht ab, und es kann sogar bis 160° ohne Gewichtsverlust erhitzt werden. Bei 200° tritt Zersetzung ein. Die Analyse bestätigte die berechnete Zusammensetzung desselben :

I. 0,3208 Grm. gaben 0,0878 Zinkoxyd, entsprechend 27,37 pC. ZnO oder 21,96 pC. Zn.

II. 0,3307 Grm. lieferten 0,3902 Kohlensäure und 0,1176 Wasser. Im Schiffchen blieb ein Rückstand von 0,0910 Zinkoxyd.

	I.	II.	berechnet		
Kohlenstoff	—	32,18	32,32	4 G	= 48
Wasserstoff	—	3,95	4,04	6 H	= 6
Zink	21,96	22,08	21,89	1 Zn	= 32,5
Stickstoff	—	—	9,43	1 N	= 14
Sauerstoff	—	—	32,32	3 Θ	= 48
			100,00		148,5.

5. *Succinaminsaures Cadmiumoxyd.* — Beim Verdunsten der durch Vermischen von succinaminsaurem Baryt und schwefelsaurem Cadmiumoxyd erhaltenen Lösung bleibt dieses Salz als eine strahlige Krystallmasse zurück, in welcher man einzelne Krystalle nicht erkennen kann. Löst man aber diese Masse wieder auf und legt ein Stück derselben in die Lösung, so erhält man beim Verdunsten wohlausgebildete kleine Krystalle. Dieselben bestehen (Fig. 6 auf Tafel I) aus einer rhombischen Säule (S), deren stumpfe Kante abgestumpft ist (A); an der scharfen Kante erscheint eine zweite Säule (s). Als Endigung treten 2 Octaëder auf (O und o), welche auf die entsprechenden Säulen gerade aufgesetzt sind. Winkel konnten wegen unvollkommenen Spiegelns der Flächen nicht gemessen werden.

Dieses Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht löslich und wird durch denselben aus der wässerigen Lösung als weifses Pulver gefällt.

Bei 100° nimmt das Salz nicht an Gewicht ab; erhitzt man es aber stärker, so verliert es noch Wasser, welches bei 150° vollständig entfernt werden kann. 0,2366 Grm. verloren bei dieser Temperatur 0,0115 Grm. oder 4,90 pC. Wasser. Das Salz kann jedoch noch bis 170° erhitzt werden, ehe Zersetzung eintritt. Ueber 200° schmilzt es unter Aufblähen

und zersetzt sich unter Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe.

I. 0,3020 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1068 Cadmiumoxyd.

II. 0,2366 Grm. derselben Substanz hinterliefsen 0,0831 Cadmiumoxyd.

I. 0,2935 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,1022 Wasser und 0,2826 Kohlensäure. Das Cadmiumoxyd des Schiffchens konnte nicht gewogen werden.

IV. 0,4730 Grm. mit Natronkalk geglüht gaben Ammoniak, welches 2,62 CC. Normaloxalsäure sättigte, entsprechend 0,0367 Grm. oder 7,75 pC. Stickstoff.

Hiernach ist die Zusammensetzung in Procenten folgende :

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechnet		
Kohlenstoff	—	—	26,26	—	26,26	26,52	8 C =	96
Wasserstoff	—	—	3,87	—	3,87	3,87	14 H =	14
Cadmium	30,94	30,73	—	—	30,84	30,94	2 Cd =	112
Stickstoff	—	—	—	7,75	7,75	7,73	2 N =	28
Sauerstoff	—	—	—	—	31,28	30,94	7 O =	112
					100,00	100,00		362

Dieses Salz erhält demnach eine von den übrigen Salzen abweichende Formel, indem zu 2 Moleculen des wasserfreien Salzes 1 Mol. Wasser hinzutritt : $2\left(N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ Cd\end{matrix}\right\}O\\ H\\ H\end{cases}\right) + H^2O$.

Der berechnete Wassergehalt beträgt 4,97 pC. und stimmt mit dem gefundenen, 4,90 pC., überein.

6. *Succinaminsaures Manganoxydul.* — Beim Verdunsten der durch doppelte Zersetzung des succinaminsauren Baryts mit schwefelsaurem Manganoxydul erhaltenen Lösung unter der Luftpumpe hinterbleibt ein schwach rosenroth gefärbter Syrup, welcher nach längerer Zeit an der Luft zu einer warzigen Krystallmasse gesteht. Löst man diese wieder auf und läfst die Lösung langsam im Exsiccator verdunsten, so bildet sich eine strahlige Krystallmasse, oder Zusammenhäufungen nadelförmiger Krystalle, welche auch mitunter gröfsere

sechsseitige Formen erkennen lassen. Trotz mehrfachen Umkrystallisirens jedoch gelang es nicht, einigermafsen bestimmbare Krystalle zu erzielen.

In feuchter Luft zieht die Krystallmasse Feuchtigkeit an und zerfliefst zum Theil, das Salz ist defshalb in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in verdünntem Alkohol; Aether scheidet aus der alkoholischen Lösung die wässerige Lösung wieder ab.

Das Salz verliert bei 100° C. sein Krystallwasser; über 100° erhitzt zersetzt es sich bald. 0,4307 Grm. desselben, zwischen Fliefspapier im Exsiccator getrocknet, verloren bei 100° 0,1049 Grm. oder 24,35 pC. Wasser. Diese würden, auf 2 Aequivalente des Salzes berechnet, 5 Aequivalenten Krystallwasser entsprechen, welche 23,94 pC. verlangen.

I. 0,3258 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen nach dem Glühen 0,0880 Manganoxydoxydul, entsprechend 19,43 pC. Mangan.

I. 0,2553 Grm. derselben Substanz lieferten durch die Elementaranalyse 0,0975 Wasser und 0,3157 Kohlensäure. Die Wägung des Mangans konnte nicht ausgeführt werden.

	In Procenten	berechnet		
Kohlenstoff	33,73	33,43	4 C =	48
Wasserstoff	4,24	4,18	6 H =	6
Mangan	19,43	19,21	1 Mn =	27,57
Stickstoff	—	9,75	1 N =	14
Sauerstoff	—	33,43	3 O =	48
		100,00		143,57

Die Formel für das krystallisirte wasserhaltige Salz ist demnach : $2\left(N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\ Mn\end{matrix}\right\}O\\ H\\ H\end{matrix}\right.\right) + 5\,H^2O$.

7. *Succinaminsaure Magnesia.* — Dieses Salz krystallisirt beim Eindampfen seiner Lösung im Exsiccator zuerst auch in strahlig warzenförmigen Krystallmassen. Durch theilweises Wiederauflösen und Wiederverdunstenlassen derselben

gelingt es jedoch, ausgebildete Krystalle zu erzielen. Dieselben haben eine ziemlich complicirte Form (Fig. 7 auf Tafel I); sie bilden nämlich eine rhombische Säule (S), stark abgestumpft an der scharfen Kante (A). Die stumpfe Kante ist durch eine zweite Säule (s) zugeschärft. Als Endigung erscheint ein Octaëder (O) auf die Hauptsäule sehr scharf aufsitzend, und aufserdem eine Endfläche (D) auf A gerade aufsitzend.

Da ich nur eine sehr kleine Menge dieses Salzes besafs, war es mir nur möglich, den Magnesia- und Wassergehalt zu bestimmen. Das Wasser geht zwar ziemlich langsam, aber vollständig bei 100° C. fort. 0,2646 Grm. zwischen Fliefspapier im Exsiccator getrockneter Substanz verloren dabei 0,0771 Grm. oder 29,14 pC. Wasser; diese würden 3 Aequivalenten entsprechen, welche 29,67 pC. verlangen.

0,1875 Grm. des wasserfreien Salzes gaben nach dem Glühen 0,0295 Magnesia oder 15,73 pC. Das wasserfreie Salz verlangt aber 15,63 pC. MgO.

Aus diesem Resultate berechnet sich demnach die Formel:

$$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}Є^4H^4Θ^2 \\ Mg\end{matrix}\right\}Θ \\ H \\ H\end{cases} + 3\,H^2Θ.$$

8. Succinaminsaures Kali. — Dieses Salz krystallisirt zu erhalten ist mir nicht gelungen. Beim Abdampfen der durch Zersetzung des succinaminsauren Baryts mit schwefelsaurem Kali erhaltenen Lösung über Schwefelsäure blieb eine farblose, nie vollständig austrocknende Masse zurück, in der man keine Spur von Krystallisation entdecken konnte, und welche so begierig aus der Luft Wasser anzog, dafs sie mir, als ich einen Theil derselben auf Papier legte, unter der Hand zerflofs und in das Papier drang. Es konnte daher dieses Salz nicht weiter untersucht werden.

Die wesentlichsten Resultate vorstehender Arbeit sind folgende :

1) Durch Einwirkung von Barythydrat auf Succinimid erhält man succinaminsauren Baryt.

2) Die Succinaminsäure aus diesem Salze ganz rein darzustellen, ist bis jetzt noch nicht vollständig gelungen; es ist aber erwiesen, dafs dieselbe in freiem Zustande existiren kann und deutliche Krystalle bildet, die aber in der Lösung leicht Wasser aufnehmen und in saures bernsteinsaures Ammoniak übergehen.

3) Durch Zersetzung der succinaminsauren Salze mittelst Säuren entsteht in der Wärme nicht Succinimid, wie Laurent und Gerhardt angaben, sondern saures bernsteinsaures Ammoniak.

4) Durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen erhält man andere krystallisirbare Salze dieser Säure.

5) Die von Laurent und Gerhardt als succinaminsaures Silberoxyd hingestellte Verbindung kann nicht als dieses Salz angesehen werden, sondern ist ein Hydrat des Succinimidsilbers. Diesen Forschern ist daher eine Verbindung der Succinaminsäure gar nicht bekannt gewesen.

6) Nur Fehling hat vor mir eine Verbindung der Succinaminsäure unter Händen gehabt, nämlich das Bleisalz derselben. Allein es ist ihm nicht gelungen, dieses Salz in reinem Zustande darzustellen. Die Methode, welche dazu führt, wird erst in dieser Abhandlung beschrieben.

Ich kann nicht unterlassen, dem Herrn Professor Dr. Heintz, dessen Rath mich bei dieser Untersuchung wesentlich unterstützte, meinen besten Dank auszusprechen.

Halle, den 9. December 1864.

Untersuchungen über die titansauren und einige kieselsaure Salze;

von *P. Hautefeuille* *).

Die Arbeiten von Berthier und Ebelmen haben dargethan, dafs die Kieselsäure bei ihrer Verbindung auf trocknem Wege mit Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul je nach dem Mengenverhältnifs der Elemente Silicate gab, welche der Augitgruppe RO, SiO_2 oder der Olivingruppe $2RO, SiO_2$ angehören. In die natürlich vorkommenden Verbindungen gehen nach der Bemerkung von H. Sainte-Claire Deville **) die eben genannten Oxyde nicht in der Art, dafs ihre Natur ganz gleichgültig sei, ein; denn in den Augiten herrschen Kalk und Magnesia, in den Olivinen hingegen Magnesia und Mangan- und Eisenoxydul vor. Die Versuche, welche den Gegenstand der vorliegenden Mittheilung abgeben, zeigen, dafs die Titansäure durch ihre Vereinigung mit den Basen der Pyroxene einfach-basische titansaure Salze RO, TiO_2 und durch ihre Vereinigung mit den Basen der Olivine zweifach-basische titansaure Salze $2RO, TiO_2$ bildet. Indem ich die Titansäure auf Chlormagnesium oder Chlormangan oder auf Fluormangan oder Eisenfluorür unter verschiedenen Umständen einwirken liefs, konnte ich diese titansauren Salze darstellen. Die Umwandlung dieser Chlor- oder Fluorverbindungen zu Oxyden geht vor sich auf Kosten der Titansäure, von welcher ein Theil zu Chlor- oder Fluortitan wird. Die Einwirkung erfordert dafür, dafs sie eintrete, eine sehr hohe Temperatur, aber sie ist dann innerhalb kurzer Zeit eine vollständige.

---

*) Compt. rend. LIX, 732.

**) Compt. rend. LIV, 955.

1. Einfach-basische titansaure Salze.

1) Titansaurer Kalk. — Ich habe dieses titansaure Salz durch Erhitzen der Titansäure mit Chlorcalcium nicht in erheblicher Menge darstellen können; um es sich bilden zu lassen, mufs man Ebelmen's Verfahren oder das von mir für die künstliche Nachbildung des Perowskits beschriebene *) in Anwendung bringen.

2) Titansaure Magnesia. — Dieses titansaure Salz habe ich in der Art erhalten, dafs ich ein in einem geschlossenen Platintiegel enthaltenes Gemenge von Titansäure, Chlorammonium und Chlormagnesium eine Viertelstunde lang bei lebhafter Rothglühhitze erhielt. Wasser und verdünnte Säuren nehmen leicht das Chlorür weg, welches das hervorgebrachte titansaure Salz einschliefst; letzteres ist ein ziemlich schwerer krystallinischer Sand, welchen man vollständiger durch Schlämmen reinigt, indem man das im Wasser länger suspendirt Bleibende beseitigt. Dieser krystallinische Sand besteht aus hexagonalen oder rhombischen Tafeln, welche einen hohen Grad von Durchsichtigkeit besitzen und sehr regelmäfsig ausgebildet sind. Polarisirtes Licht erleidet, wenn es rechtwinkelig auf diese Tafeln durch sie hindurchgeht, eine Depolarisation. Die vorherrschende Form und das Verhalten dieser Krystalle gegen das porlarisirte Licht lassen vermuthen, dafs sie, wie der titansaure Kalk, dem rhombischen System angehören. Das specifische Gewicht dieser titansauren Magnesia ist = 3,91. Zur Analyse dieser Krystalle wurden sie mittelst zweifach-schwefelsauren Ammoniaks aufgeschlossen; die Fällung der Titansäure mittelst Ammoniak, unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmafsregeln zur Verhinderung dafs Magnesia mit in den Niederschlag gehe, ergab die folgenden Zahlen :

*) Diese Annalen CXXXIV, 23.

Gefunden		Berechnet	
Titansäure	67,94	TiO_2	67,22
Magnesia	32,06	MgO	32,78
	100,00		100,00.

II. Zweifach-basische titansaure Salze.

1) Zweifach-basische titansaure Magnesia. — Ich habe dieses Salz durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemenges von Titansäure, Magnesia und Chlormagnesium dargestellt. Es wird, wie vorher angegeben, durch Schlämmen gereinigt. Es bildet schöne Regulär-Octaëder, die ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, härter als Glas und glänzender als Periklas sind. Des specifische Gewicht dieser Octaëder ist = 3,52. Zur Analyse wurden sie fein gepulvert mittelst Salpetersäure aufgeschlossen; die Zusammensetzung ergab sich :

Gefunden		Berechnet	
Titansäure	50,86	TiO_2	50,62
Magnesia	49,14	2 MgO	49,38
	100,00		100,00.

2) Zweifach-basisches titansaures Eisenoxydul. — Wird ein Gemenge aus Titansäure, Eisenfluorür und Chlornatrium in einem Platintiegel während einiger Stunden erhitzt, so erhält man schöne Krystalle von äufserst dunkelrother Färbung, welche sich nur sehr schwer von der sie umschliefsenden Gangart reinigen lassen. Diese Krystalle gehören dem rhombischen System an. Es herrschen an ihnen die Flächen eines rhombischen Prisma's vor nebst den Flächen, welche an den, an den Enden der stumpfen Kanten des Prisma's liegenden Ecken auftreten. Der Winkel des rhombischen Prisma's ist ungefähr 127°30′. Zur Analyse dieser Krystalle wurden sie mittelst zweifach-schwefelsauren Ammoniaks gelöst und die Titansäure wurde von dem Eisen durch Kochen der schwefel-

sauren Flüssigkeit bei Gegenwart von schwefliger Säure geschieden; die Zusammensetzung ergab sich:

Gefunden		Berechnet	
Titansäure	35,3	TiO_2	36,28
Eisenoxydul	64,7	FeO	63,72
	100,0		100,00.

Dieses titansaure Salz ist nicht magnetisch; die ganze Menge des Eisens ist darin als Eisenoxydul enthalten. Sucht man dieses titansaure Eisenoxydul in einem offenen Platintiegel darzustellen, so oxydirt sich das Eisen höher; neben der Titansäure, welche die Form des Rutils annimmt, krystallisirt das Eisenoxyd in der Form des Eisenglanzes, und in diesen Eisenoxyd-Krystallen lassen sich durch die Analyse nur Spuren von Titansäure nachweisen.

3) *Zweifach-basisches titansaures Manganoxydul.* — Ich habe dieses Salz nicht im reinen Zustande darstellen können. Ich habe es durch Erhitzen von Titansäure und Manganfluorür in ziemlich deutlichen Krystallen erhalten, aber diesen Krystallen waren sehr zerbrechliche Blätter von einfach-basischem titansaurem Salze beigemengt, welche ich nicht von jenen Krystallen vollständig abscheiden konnte.

III. Es erscheint mir angemessen, nach diesen Versuchen über titansaure Salze einige Versuche über kieselsaure Salze, welche nach demselben Verfahren erhalten werden können, zu beschreiben.

Da die Magnesia sowohl Enstatit als Olivin bildet, bietet die Einwirkung der Kieselsäure auf Chlormagnesium ein besonderes Interesse. Das Chlormagnesium kann, da es sich erst bei hoher Temperatur verflüchtigt, tagelang mit amorpher Kieselsäure in Berührung bleiben, auf welche es nur sehr langsam obgleich vollständig einwirkt. Erhitzt man das Gemenge in einem geschlossenen, in einem verkitteten irdenen

Tiegel befindlichen Platintiegel, so scheint die kleine, durch Endosmose in den irdenen Tiegel eindringende Menge Wasserdampf die einzige Ursache der Oxydation des Chlormagnesiums zu sein, welches durch die Kieselsäure nicht mit derselben Leichtigkeit wie durch die Titansäure zersetzt wird. Je nachdem man die Versuchsumstände abändert, kann man das dem einfach-basischen oder das dem zweifach-basischen titansauren Salz entsprechende kieselsaure Salz erhalten.

Wird Kieselsäure drei Tage lang mit Chlormagnesium bis zu einer der Verflüchtigung des letzteren nahe liegenden Temperatur erhitzt, so erhält man farblose prismatische Krystalle, welche dem rhombischen System angehören. Das specifische Gewicht dieser Krystalle ist 3,11, und die Analyse ergab für sie die folgende Zusammensetzung :

Gefunden		Berechnet	
Kieselsäure	58,7	SiO_2	60
Magnesia	41,3	MgO	40
	100,0.		

Nach Form, specifischem Gewicht und Zusammensetzung ist das Product dieser Reaction identisch mit dem Enstatit oder Magnesia-Augit *).

Erhitzt man Kieselsäure mit Magnesia und Chlormagnesium, so erhält man prismatische Enstatit-Krystalle gemengt mit Olivin-Krystallen, denn das durch Zerreiben des Gemenges erhaltene feine Pulver, welches theilweise durch Salpetersäure unter Ausscheidung gallertartiger Kieselsäure angegriffen wird, enthält nahezu 2 Aeq. Magnesia auf 1 Aeq. Kieselsäure.

Durch Erhitzen von Kieselsäure mit Chlorcalcium oder Manganchlorür erhält man nur sehr schlecht krystallisirte Producte, welche man nicht von der Gangart trennen kann.

*) Ebelmen hat den Enstatit künstlich dargestellt, unter Benutzung des Vermögens der Borsäure, die Elemente dieses Silicats bei hoher Temperatur aufzulösen.

Diese gemeinsame Tendenz der Kieselsäure und der Titansäure, sich mit 1 Aeq. Kalk oder Magnesia oder mit 2 Aeq. Magnesia oder Eisenoxydul zu verbinden, bringt die titansauren und die kieselsauren Salze in eine gewisse Verknüpfung.

Diese Untersuchungen sind in dem Laboratorium der oberen Normalschule zu Paris ausgeführt worden.

Ueber das Monochloraceton;

von *Ed. Linnemann.*

Die zuerst von Riche *) dargestellte und unter dem Namen Monochloraceton beschriebene Substanz, deren Natur bis jetzt nicht genügend festgestellt war, ist, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, nur isomer und nicht identisch mit dem Epichlorhydrin.

Aus dem Umstande, dafs das Monochloraceton bei der Resubstitution des Chlors durch Wasserstoff wieder in Aceton übergeht, mufs es als wirkliches Substitutionsproduct des Acetons, und nicht als Abkömmling des mit dem Aceton isomeren Allylalkohols angesehen werden. Monochloraceton und Epichlorhydrin unterscheiden sich aufserdem vor Allem durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd; während die letztgenannnte Substanz nur schwierig auf Epichlorhydrin einwirkt, wobei schliefslich Glycerin entsteht, wird das Monochloraceton leicht angegriffen und unter Spaltung des Kohlenstoffs oxydirt.

---

*) Diese Annalen CXII, 321.

Das einfach-gechlorte Aceton war nach der von Riche angegebenen Methode dargestellt *).

Das „Monochloraceton" ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Das spec. Gewicht wurde bei + 16° zu 1,162 gefunden, es siedet unter 0,735 Meter Quecksilberdruck bei 119°.

Die Analyse ergab **) :

1) 0,5450 Grm. gaben 0,8520 AgCl.

2) 0,4375 Grm. gaben 0,6773 AgCl.

	berechnet C_3H_5ClO		gefunden I.	gefunden II.
C_3	36	—	—	—
H_5	5	—	—	—
Cl	35,5	38,37	38,66	38,29
O	16	—	—	—
	92,5.			

Das Monochloraceton löst sich leicht in Alkohol und Aether. Auch in einer hinreichenden Menge Wasser (etwa 10 Volumtheilen) ist es beim Schütteln vollkommen auflöslich. Von festem Aetzkali wird es unter heftiger Reaction und unter Bräunung zersetzt, von Natrium unter Explosion. Mit Brom entwickelt es bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff. Es verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Durch den aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff wird das Monochloraceton leicht wieder in Aceton übergeführt. Besonders leicht wird diese Resubstitution unter heftiger Reaction durch Salzsäure und Zink bewirkt.

Das so dargestellte Aceton besitzt den Siedepunkt und alle Eigenschaften des gewöhnlichen Acetons.

---

*) Aus wässerigen Lösungen gewinnt man das Monochloraceton vollkommen durch Destillation, wobei es nach Art ätherischer Oele zuerst übergeht.

**) 1) Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk; 2) durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Natriumamalgam.

Die wässerige Lösung des Monochloracetons mit einem Ueberschusse an feuchtem Silberoxyde zusammengebracht, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur den heftigen Geruch, indem das Monochloraceton verschwindet. An dessen Stelle findet man in der wässerigen Lösung ein Silbersalz; gleichzeitig hat sich metallisches Silber abgeschieden, Chlorsilber, kohlensaures Silber und Kohlensäure gebildet. Ueber die Natur des in Lösung befindlichen Silbersalzes gab nachfolgender Versuch Aufschlufs. 80 Grm. Monochloraceton wurden in der nöthigen Menge Wasser gelöst und während acht Tagen an einem dunkelen Orte bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa 500 Grm. frisch gefälltem Silberoxyd in Berührung gelassen. Die vom Silber und dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei einer Temperatur von 24 bis 28° an der Luft verdunstet. Hierbei schied sich ein in Warzen krystallisirtes Silbersalz (*a*) aus. Aus der Mutterlauge dieses Salzes wurde durch Einstellen in Eiswasser ein weifser käsiger Niederschlag erhalten, Silbersalz (*b*). Das Silbersalz (*a*) wurde durch Lösen in möglichst wenig lauwarmem Wasser und durch Einstellen der Lösung in Eiswasser umkrystallisirt, und so als ein weifser, käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen eine leichte glänzende Masse darstellte, die unter dem Mikroscop keine Spur von Krystallisation verrieth. Das Salz (*b*) glich in dieser Beziehung dem Salze (*a*) vollkommen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Salze gab folgendes Resultat :

a) 0,2550 Grm. gaben 0,2105 AgCl.
0,4715 Grm. gaben 0,2360 CO_2 und 0,0885 HO.

b) 0,2885 Grm. gaben 0,2385 AgCl.
0,3505 Grm. gaben 0,2897 AgCl.
0,6800 Grm. gaben 0,3305 CO_2 und 0,1120 HO.

	berechnet für $C_4H_6Ag_2O_5$		gefunden a)	b)	
C_4	48	13,71	13,64	13,25	—
H_6	6	1,71	2,08	1,82	—
Ag_2	216	61,71	62,07	62,18	62,17
O_5	80	22,71	—	—	—
	350.				

Die Zusammensetzung dieses Silbersalzes ist demnach durch die Formel $C_4H_6Ag_2O_5$ ausgedrückt. Es läfst sich als eine Verbindung gleicher Molecule essigsauren und glycolsauren Silbers ansehen : $C_2H_3AgO_2 + C_2H_3AgO_3$. Dieses Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in warmem, fällt jedoch aus der warm bereiteten Lösung beim Abkühlen bis auf Lufttemperatur nicht wieder aus. Beim Abkühlen solcher Lösungen durch Eiswasser scheidet es sich als käsiger Niederschlag ab. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man kugelige warzige Massen. Die wässerige Lösung wird beim Kochen und bei Aufbewahrung unter Abscheidung von Silber zersetzt. Auch das trockene Salz bräunt sich am Lichte und selbst beim Aufbewahren im Dunkeln nach kurzer Zeit.

In der Hoffnung, die Glycolsäure isoliren zu können, wurde die wässerige Lösung dieses Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die saure Lösung mit kohlensaurem Kalke neütralisirt. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Kalksalzes wurde jedoch kein schwerlöslicher glycolsaurer Kalk erhalten, sondern eine in Wasser leicht lösliche, in durchsichtigen Prismen krystallisirende Substanz. Beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum wurden die Krystalle weifs und undurchsichtig. Die Analyse des so getrockneten Salzes gab folgendes Resultat :

0,3158 Grm. gaben 0,2295 CaO, SO_3.

0,3640 Grm. gaben 0,3300 CO_2 und 0,1445 HO.

Aus dieser Analyse ergiebt sich, wie nachfolgender Vergleich zeigt, dafs das Salz eine Verbindung gleicher Molecule essigsauren Kalkes, glycolsauren Kalkes und Wassers ist :

berechnet $C_2H_3CaO_2 + C_2H_3CaO_3 + H_2O$			gefunden
C_4	48	25,00	24,72
H_8	8	4,16	4,40
Ca_2	40	20,83	21,35
O_6	96	50,00	—
	192.		

Es gelang also nicht, auf diesem Wege die Essigsäure von der Glycolsäure zu trennen.

Neben der Glycolsäure ist in der bei Einwirkung von Monochloraceton auf Silberoxyd entstehenden Lösung der Silbersalze Essigsäure und Ameisensäure vorhanden. Diese beiden Fettsäuren konnten als flüchtige Substanzen leicht für sich erhalten werden. Die Ameisensäure wurde als schwer lösliches ameisensaures Blei abgeschieden. Die Essigsäure blieb nach Zerstörung der Ameisensäure durch Quecksilberoxyd rein zurück, und es konnten so leicht reine essigsaure Salze dargestellt werden.

Neben diesen drei Säuren, neben Chlorsilber, freiem Silber und Kohlensäure, entstehen bei der Wirkung von Silberoxyd auf Monochloraceton noch braun gefärbte, syrupartige Producte, die nicht näher untersucht werden konnten.

Die Bildung der Glycolsäure, der Essigsäure und der Ameisensäure läfst sich durch folgende Formeln ausdrücken :

$$\text{I.}\quad C_3H_5ClO + H_2O + O_3 = C_2H_4O_3 + CH_2O_2 + HCl.$$

$$\text{II.}\quad C_3H_5ClO + H_2O + O_2 = C_2H_4O_2 + CH_2O_2 + HCl.$$

$$\text{III.}\quad C_3H_5ClO + O_3 = C_2H_4O_2 + CO_2 + HCl.$$

Das „einfach-gechlorte Aceton" zeigt also Oxydationsmitteln gegenüber noch dieselbe Neigung, Essigsäure und

Ameisensäure zu liefern, wie das Aceton selbst, nur dafs in dem ersteren Falle, wie man sich etwa vorstellen kann, „einfach-gechlorte" Essigsäure und Ameisensäure entsteht, welche erstere dann durch das Silberoxyd in Glycolsäure übergeführt wird.

Die Entstehung der Essigsäure neben Glycolsäure läfst es wahrscheinlich erscheinen, dafs sich das Monochloraceton dem Silberoxyde gegenüber wie zwei verschiedene, unter einander isomere Körper verhalten könne; zwei Körper, die mit Rücksicht der hier gedachten Umsetzung am Besten durch folgende Formeln dargestellt werden können :

$$\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ CH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_2Cl \end{matrix} .$$

Lemberg, den 1. Januar 1865.

Ueber einige Reactionen des Monochloräthers;

von Prof. *A. Bauer.*

1. Der Monochloräther $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Cl \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ wird bei der gleichzeitigen Einwirkung von Alkohol und essigsaurem Kali nach folgender Gleichung zerlegt :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} K \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = KCl + \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5O \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O.$$

Es entsteht somit neben Chlorkalium und Essigsäure ein neuer Körper, welcher als Aether zu betrachten ist, in welchem an die Stelle des einen Atomes Wasserstoff *Chlor*, an die Stelle eines anderen Wasserstoffatomes jedoch der Rest : C_2H_5O, das *Oxäthyl*, getreten ist. Dieser Körper stellt eine angenehm riechende und bei 155° C. siedende Flüssigkeit dar, welche übrigens vor Kurzem von Lieben unter den Producten der Einwirkung des Natriumalkoholats auf Mono-

chloräther aufgefunden wurde, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte.

2. Wasserfreies Silberoxyd wirkt sehr energisch auf Monochloräther ein und es entsteht ebenfalls, namentlich wenn der Monochloräther in ätherischer Lösung angewendet wird, das so eben genannte neue Substitutionsproduct des Aethers.

3. Trockenes essigsaures Silberoxyd wirkt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung auf Monochloräther ein und unter den Producten dieser Reaction wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_3OO \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$ aufgefunden; dieser Körper ist wieder als Monochloräther zu betrachten, in welchem ein Atom *Chlor* durch das einatomige Radical $C_2H_3O_2$, der Oxacetyl, vertreten ist. Diese Verbindung hat einen scharfen Geruch, siedet bei etwa 170° C. und wird beim Destilliren schwach, vollständig und unter Bildung von Essigäther aber bei der Behandlung mit Kalilösung zersetzt.

4. Ameisensaures Bleioxyd wirkt in einer ähnlichen Weise wie essigsaures Silberoxyd auf den Monochloräther ein, nur geht hier die Reaction weit langsamer vor sich.

Die hier mitgetheilten Versuche erlauben zu hoffen, dafs im Allgemeinen die Salze der fetten Säuren auf den Monochloräther so einwirken, dafs Verbindungen von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_2 . C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$ gebildet werden. Sollte es gelingen, auch das zweite Atom Chlor durch Säurereste von der Formel $C_nH_{2n-1}O_2$ zu vertreten, so müfsten Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_nH_{2n-1}O_2 \\ C_2H_4 . C_nH_{2n-1}O_2 \end{matrix}\right\} O$ entstehen. Die bisherigen Versuche sprechen jedoch nicht für diese letztere Ansicht; indessen werden diese Verhältnisse den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

Beiträge zur Chemie der gewebbildenden Substanzen und ihrer Abkömmlinge;

von Dr. med. *E. Eichwald* jun. aus St.-Petersburg.

I. Ueber das Mucin, besonders der Weinbergschnecke.

Die Beschreibungen, welche verschiedene Autoren von dem Hauptbestandtheile des thierischen Schleimes gegeben haben, stimmen zwar in den wichtigsten Punkten mit einander überein, weichen aber in manchen Einzelheiten so sehr von einander ab, dafs bereits die Muthmafsung aufgestellt worden ist, die Untersucher hätten gar nicht denselben Körper vor sich gehabt. Diese Unbestimmtheiten sind besonders für denjenigen empfindlich, welcher in den Fall kommt, eine aus irgend einem thierischen Gewebe dargestellte Substanz mit dem Schleimstoffe zu vergleichen, um sie entweder mit demselben zu vereinigen, oder davon zu trennen. So mufste z. B. Rollet *), als es ihm zuerst gelang, durch Kalkwasser Mucin aus Sehnen zu extrahiren, über die Natur des erhaltenen Körpers vollkommen in Zweifel bleiben. — In eine ähnliche Schwierigkeit gerieth ich, als ich vor zwei Jahren zu St.-Petersburg die sogenannten Colloïdgeschwülste auf ihre Proteïnsubstanzen studirte und gleichzeitig die Rollet'sche Untersuchung wiederholte. In dem flüssigen Inhalte von Colloïdsäcken (aus Eierstockcystoïden und Blasenkröpfen) fand ich einen Stoff weit verbreitet, welcher einerseits vortrefflich mit der Characteristik, die

*) Rollet, Wiener Sitzungsber., Bd. XXXIX, 1860, S. 308.

Prof. Scherer *) vom Schleimstoffe gegeben hat, übereinstimmte, andererseits aber sich von dem Rollet'schen Körper in keinem Punkte unterschied. Da nun der Rollet'sche Körper mittlerweile in einige neuere Handbücher der Physiologie und Biochemie **), als ein von allen bisher bekannten Albuminaten abweichender Stoff übergegangen war, so sah ich mich genöthigt, die Sache weiter zu verfolgen. Ich untersuchte auch andere schleimige Flüssigkeiten (z. B. pneumonischen Auswurf und den Inhalt verschiedener Retentionscysten), sowie verschiedene normale und pathologische Gewebe (Lymphdrüsen, Schilddrüsen und Speicheldrüsen, — Sarcome und Fibroïde) auf einem dem Rollet'schen Verfahren ganz ähnlichen Wege, und konnte mich von der vollständigen Analogie der aus allen diesen Materialien dargestellten Präparate überzeugen. Ich schlofs daraus, dafs das Mucin bei weitem mehr in thierischen Gebilden verbreitet ist, als man gewöhnlich annimmt.

Im Sommer 1863 hatte ich Gelegenheit, diese Untersuchungen zu Würzburg im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Scherer fortzusetzen, wobei mich der auf diesem Gebiete ebenso verdiente, als hocherfahrene Mann vielfach durch Rathschläge unterstützte. Zunächst sah ich mich nach einem Materiale um, aus dem das Mucin in gröfseren Quantitäten und zwar möglichst rein, dargestellt werden könnte. Schleimige, dem menschlichen Körper entnommene Flüssigkeiten waren nicht in genügender Menge zu erhalten, und Sehnen wollte ich nicht zum Ausgangspunkte der ganzen Untersuchung nehmen, weil gegen die Auffassung der aus ihnen dargestellten Substanz als Schleim-

*) Scherer, diese Annalen LVII, 1846, S. 197.

**) So z. B. in das sonst ausgezeichnete Lehrbuch d. phys. Chemie v. Gorup-Besanez (S. 385).

stoff Zweifel erhoben werden konnten. Ich versuchte es daher, die leicht in grofser Anzahl herbeizuschaffenden Weinbergschnecken (Helix pomatia) zu diesem Zwecke zu verwenden, indem eine ältere Arbeit von Figuier *) zu einem solchen Versuche aufzufordern schien. Nach einigen fehlgeschlagenen Bemühungen gelang es mir in der That, ein Präparat herzustellen, welches ich für *reinen Schleimstoff* ansehen konnte. Indem ich allmälig einige Hunderte von Schnecken verarbeitete, erhielt ich eine genügende Quantität dieses Stoffs, um ihn nicht allein auf sein analytisches Verhalten zu prüfen und eine Elementaranalyse mit ihm vorzunehmen, sondern auch um einige weitere Versuche mit demselben anzustellen, welche ich unten mittheilen werde. Diese Versuche sind um so interessanter, als ich sie später mit aus Sehnen und aus schleimigen Flüssigkeiten dargestelltem Mucin wiederholte und ganz analoge Resultate erhalten habe.

Darstellung des Mucins aus Weinbergschnecken. — Ich versuchte anfangs, die aus dem Gehäuse genommenen und nicht weiter zerkleinerten Schnecken direct bei gewöhnlicher Temperatur mit Kalkwasser zu digeriren. Die Thiere starben dabei fast momentan, schrumpften allmälig ein und wurden auffallend fest und hart, während sich von ihnen lange Streifen einer zähen, grünlichgelben Flüssigkeit ablösten. Diese Streifen lösten sich im Kalkwasser auf, bis auf wenige Flocken, die sich an der Oberfläche sammelten. Die nach einigen Stunden abfiltrirte, *alkalisch* reagirende Lösung enthielt trotz-

*) Auf die Arbeit von Figuier (Journ. de pharm., 1840, Févr., p. 113) kann ich nicht weiter eingehen, da sie mir im Originale nicht zugänglich war. Schlofsberger (Thierchemie, S. 341) bemerkt nur, der getrocknete Schneckenschleim sei nach Figuier gelblichweifs, quelle in Wasser auf, ohne sich zu lösen, sei unlöslich in Säuren und löslich in Alkalien. Dieses ist nur theilweise richtig (siehe unten).

dem merkwürdiger Weise *gar keine nachweisbaren Mengen von Schleimstoff*, sondern hatte nur Albumin oder eine sich diesem analog verhaltende Substanz aufgenommen : Essigsäure gab nämlich darin eine im Ueberschusse *vollkommen lösliche* Trübung und diese saure Lösung wurde durch Ferrocyankalium gefällt; Mineralsäuren gaben in der alkalischen Flüssigkeit Niederschläge, welche im Ueberschusse dieser Säuren unlöslich waren u. s. w.

Dagegen kann ich folgende Methode empfehlen. Die von der Schale befreiten Thiere werden in kleine Stücke zerschnitten, mit gereinigtem Sande vermischt und in einem Mörser zu einem dicken Breie zerrieben. Dieser wird mit Wasser tüchtig ausgekocht und das heifse Fluidum abfiltrirt. Das dickliche, schmutzigbraune, durchscheinende, *neutral* reagirende Filtrat, welches *gar kein Eiweifs,* aber *sehr viel Mucin* und *ziemlich viel Eiweifspepton* *) enthält, wird mit überschüssiger Essigsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Nachdem der Schleimstoff sich als schmutziggrauer, flockiger Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, wird die über ihm stehende Lösung mittelst eines Hebers entfernt, dann wieder mit Wasser übergossen, concentrirte Essigsäure zugesetzt, tüchtig umgerührt und die Mischung stehen gelassen, wie das erste Mal. Diefs Verfahren wird zum zweiten,

*) Von der Gegenwart dieses Stoffes konnte ich mich stets durch Untersuchung der vom ausgefällten Mucin abfiltrirten essigsauren Lösung überzeugen. Die saure Flüssigkeit wurde durch Tannin flockig gefällt, aber durch Ferrocyankalium weder gefällt, noch getrübt. Nach vorsichtiger Neutralisation gaben in dieser Flüssigkeit Sublimat, Kupfersalz, Silbersalz, neutrales und basisches Bleisalz flockige Fällungen, während weder Alkalien noch Säuren irgend eine Veränderung erzeugten. Auf die Reactionen des Albuminpeptons gedenke ich in einer anderen Mittheilung zurückzukommen. Bis dahin siehe die von mir in der Würzb. med. Zeitschrift für 1864, S. 427 gegebene Characteristik.

ja zum dritten Male wiederholt, alsdann der Niederschlag auf mehrere Filter vertheilt und nun erst mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, bis die durchfliefsende Flüssigkeit nicht mehr durch Tannin getrübt wird, — dann aber mit reinem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Jetzt wird der Rückstand von den Filtern in ein grofses Gefäfs gebracht, mit Kalkwasser übergossen und wohl verkorkt über Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen: die Mucinflocken quellen allmälig auf und bilden eine bräunliche, schäumende Lösung, welche von etwaigen unlöslichen Beimengungen durch Filtration getrennt wird. Man thut wohl, einen solchen Ueberschufs von Kalkwasser anzuwenden, dafs die Lösung ziemlich stark alkalisch reagirt, zugleich aber das Kalkwasser mit dem etwa drei- bis vierfachen Volumen Wasser zu verdünnen, indem man nur dann darauf rechnen kann, eine leicht filtrirbare Lösung zu erhalten. Das durchsichtige Filtrat fällt man abermals mit concentrirter Essigsäure, von der man einen bedeutenden Ueberschufs zusetzen mufs, damit der Stoff in zarten häutigen Flocken niederfällt; hat man zu wenig zugesetzt, so scheidet er sich unvollständig aus und man erhält eine undurchsichtige, weifsliche Flüssigkeit, welche trüb durchs Filtrum läuft: man mufs alsdann durch Zusatz einer neuen Quantität Säure nachhelfen. Je verdünnter die Mucinlösung war, um so feiner sind die sich ausscheidenden Flocken und um so leichter lassen sie sich auswaschen. Zu diesem Behufe vertheilt man das Mucin nochmals auf einige Filter und wascht dasselbe mit essigsäurehaltigem Wasser *vollständig* aus, indem man das ablaufende Waschwasser wiederholt mit Tannin auf Pepton, mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalksalze, mit Silberlösung auf Chloride prüft. Schliefslich wascht man den Stoff mit reinem Wasser; hat man die Essigsäure entfernt und setzt das Waschen noch einige Zeit fort, so quillt das Mucin allmälig

in dem Wasser und dieses läuft zuletzt trübe durchs Filtrum, indem es Mucin aufzunehmen anfängt. Dann ist es hohe Zeit, dafs man einhält. Man giefst etwas Alkohol auf die Filter, wodurch sich der Stoff wieder zusammenzieht, nimmt letzteren mit weingeisthaltigem Wasser von den Filtern herunter und hebt ihn unter starkem Alkohol auf.

Die *Darstellung des Mucins aus natürlich vorkommenden schleimigen Flüssigkeiten* und *aus den Geweben höherer Thiere* geschieht am Besten ganz nach denselben Principien. Hat man eine *schleimige Flüssigkeit* von dünner wässeriger Consistenz, so versetzt man sie in einem Kolben mit überschüssiger concentrirter Essigsäure und erwärmt sie einige Zeit gelinde (bis auf 40° C.). Hat man dagegen eine dicke Flüssigkeit, oder gar eine zähe Masse (z. B. pneumonischen Auswurf), so versetzt man sie mit so viel Wasser, dafs beim Umrühren ein leicht bewegliches Fluidum erhalten wird, welches man, ohne etwa ausgeschiedene Mucinflocken zu berücksichtigen, mit überschüssiger Säure fällt. Die trübe Flüssigkeit wird stehen gelassen; der sich absetzende Niederschlag besteht hauptsächlich aus dem Mucin und den Formelementen des Materials, enthält aber oft noch eine bedeutende Menge von Eiweifsstoffen, welche das Mucin beim Niederfallen mit sich gerissen hat. Dieser Niederschlag wird daher Anfangs einige Mal durch Decantation mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann aber auf mehrere Filter vertheilt und wieder mit essigsäurehaltigem Wasser gewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nicht mehr durch Ferrocyankalium, noch durch Tannin getrübt wird. Hierauf entfernt man die Säure durch Nachwaschen mit Wasser und bearbeitet dann die Rückstände mit überschüssigem verdünntem Kalkwasser. Die so dargestellte alkalische Mucinlösung gelingt es nicht immer durch Filtration von den ungelösten Formelementen zu trennen, indem Fälle vorkom-

men, wo kleinere Formelemente (besonders freie Zellenkerne und pyoïde Körper) mit durchs Filtrum gehen, wodurch das Filtrat nicht vollkommen klar und durchsichtig erscheint, sondern das Ansehen erlangt, als ob feine Nebel darin herumschwämmen. Man thut daher wohl, die Lösung in allen Fällen mikroscopisch zu untersuchen. Findet man sie nicht rein, so bleibt nichts übrig als sie 24 Stunden wohl verkorkt stehen zu lassen, damit die Formelemente sich zu Boden senken, worauf man die Lösung, oder noch besser nur die oberen Schichten derselben abhebt. Hat man sich auf diese oder jene Weise eine klare Mucinlösung verschafft, so fällt man sie mit Essigsäure u. s. w., genau wie bei der Darstellung des Mucins aus Schnecken.

Zur Reindarstellung des Mucins *aus den Geweben höherer Thiere* endlich empfiehlt sich folgender Weg. Das Gewebe wird in der von Rollet angegebenen Weise gereinigt, in feine Scheiben geschnitten, wiederholt mit warmem Wasser digerirt und zwischen Leinwand ausgeprefst, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr durch Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt wird. Dann werden die Gewebsstücke mit Kalkwasser übergossen, tüchtig umgerührt, wobei sie stark aufquellen, und in einem wohlverkorkten Gefäfse über Nacht an einem kühlen Orte stehen gelassen. Am anderen Tage wird die Flüssigkeit von den Gewebsstücken abgegossen, welche zum zweiten, ja selbst zum dritten Male mit Kalkwasser bearbeitet werden können, ehe sie vollkommen erschöpft sind. Die abgegossene Flüssigkeit aber wird filtrirt und mit *concentrirter* Essigsäure versetzt, bis sich das Mucin in grofsen, weifslichen, häutigen Flocken ausscheidet. Gewöhnlich mufs man einen *grofsen* Ueberschufs von Säure anwenden, und zwar bedarf es um so mehr von derselben, je concentrirter die Mucinlösung ist. In dieser Beziehung stehen meine Erfahrungen in einem

eigenthümlichen Widerspruche zu denen von Rollet *), welcher nur *verdünnte* Essigsäure zur Fällung des Stoffes anwendbar findet, indem concentrirte den frischen Stoff in einer eigenthümlichen Weise verändern soll, so dafs er sich in der Flüssigkeit fein vertheilt und diese selbst durch dichtes Filtrirpapier nur trübe hindurchgeht. Das findet aber, so viel ich weifs, nur dann statt, wenn man *zu wenig* oder *zu verdünnte* Säure angewandt hat, indem der Stoff unvollständig ausgefällt wird, und man (selbst bei saurer Reaction) eine undurchsichtige, weifse Flüssigkeit erhält, nicht aber einen flockigen Niederschlag, gerade wie dieses auch bei Bereitung des Mucins aus schleimigen Flüssigkeiten vorkommen kann.

Die Anwendung verdünnter Essigsäure hat noch einen anderen Uebelstand. Das Kalkwasser enthält neben dem Mucin regelmäfsig noch Eiweifs, indem es nicht möglich ist, diesen Stoff aus den Geweben vollkommen durch die vorausgeschickte Bearbeitung mit Wasser zu entfernen; auch kann das Wasser nur oberflächlich wirken und die Gewebsstücke müssen bei ihrem Aufquellen in Kalkwasser dem lösenden Einflusse desselben neue Berührungspunkte darbieten. Benutzt man nun zur Ausfällung des Mucins *verdünnte* Essigsäure, so mufs das Eiweifs mit ihm niederfallen und es verunreinigen. Die weitere Bearbeitung des aus dem Kalkwasser gefällten Stoffs ist ganz dieselbe, wie in den beiden ersten Fällen. Um ein reines Präparat zu erhalten war ich aber immer genöthigt, den gewaschenen Stoff nochmals in Kalkwasser zu lösen, die filtrirte Lösung zu fällen und den Niederschlag zu waschen.

Obgleich die Darstellung des Mucins auf angegebene Weise immer mehrere Tage erfordert, so braucht man doch

---

*) Rollet, a. a. O., S. 318.

nicht zu fürchten, dafs es sich während der Arbeit zu zersetzen anfängt. Nur darf man den ausgefällten Stoff nicht in Berührung mit Wasser bei freiem Luftzutritt stehen lassen, indem er so bald in Fäulnifs übergeht. Dagegen kann man ihn in einem verschlossenen Gefäfse unter essigsäurehaltigem oder mit Weingeist versetztem Wasser ganz gut einige Tage stehen lassen, besonders an einem kühlen Orte. — Will man sich von der Reinheit eines Präparats überzeugen, so braucht man nur eine Portion desselben mit Wasser zu bearbeiten und die saure Lösung abzufiltriren : sie darf weder durch Ferrocyankalium, noch durch Tannin verändert werden.

Eigenschaften des reinen Schleimstoffs. — Mit Alkohol gefällt stellt der Schneckenschleimstoff eine compacte, flockige, *bräunlichgraue* Substanz dar. Durch diese Färbung unterscheidet er sich deutlich vom Schleimstoffe, welcher aus Geweben oder Flüssigkeiten des Menschen oder höherer Thiere erhalten wurde : Solcher Schleimstoff ist nämlich immer *weifs* oder *graulichweifs.* In allen übrigen Beziehungen ist aber die Analogie hier, so weit mir bekannt, eine *vollständige*, wie dieses die folgenden Angaben zeigen werden. Ich habe dieselben zunächst nach einer Untersuchung des Schneckenschleimstoffs formulirt, dann aber auch *in allen Einzelheiten* an dem Mucin der Sehnen und an dem schleimiger Flüssigkeiten bestätigt gefunden.

Der Schleimstoff ist in Wasser unlöslich, quillt aber darin aufserordentlich leicht und stark auf. Schüttelt man eine Portion desselben mit Wasser und läfst das Gemisch einige Stunden stehen, so scheidet sich der Stoff zwar gröfstentheils wieder aus, die Flüssigkeit bleibt aber trübe und die unteren Schichten derselben gehen, allmälig undurchsichtiger werdend, ohne scharfe Grenze in den halbflüssigen, homogenen Bodensatz über. Giefst man diese Flüssigkeit ab und verdünnt sie mit Wasser, so fällt ein weiterer Theil des

Stoffs aus, Spuren desselben bleiben aber immer zurück und können auch nicht durch Filtration ausgeschieden werden; dennoch senkt sich der Stoff ganz allmälig zu Boden, aber freilich so langsam, dafs er sich zu zersetzen anfängt, ehe die Flüssigkeit sich vollkommen klärt, — denn die geringsten Mengen der Substanz genügen, um das Wasser auf eine merkliche Weise zu trüben.

Das Aufquellen von Mucin in Wasser wird durch die Gegenwart gewisser Alkalisalze begünstigt. Eine concentrirte Kochsalzlösung nimmt z. B. weit mehr Mucin auf, als reines Wasser, und die so erhaltene Flüssigkeit ist viel weniger trübe, sondern im Gegentheil ziemlich klar und durchscheinend, obgleich sie sich durch eine bedeutende Opalescenz von alkalischen Mucinlösungen unterscheidet. Wird eine solche Flüssigkeit stark verdünnt, so fällt ein Theil des Mucins wieder aus. *Salzwasser*, welches Mucin aufgenommen hat, schäumt sehr stark, während *reines* mucinhaltiges Wasser diese Eigenschaft nicht hat. *Zähe* Flüssigkeiten, wie dieselben im thierischen Körper natürlich vorkommen, ist es mir bisher nicht gelungen durch Mischung von Salzlösungen und reinem Schleimstoff herzustellen.

Vertheilt man Mucin in destillirtem Wasser und setzt Weingeist hinzu, so zieht sich der Stoff sogleich zu feinen Flocken zusammen und bildet bald einen compacten, flockigen Niederschlag, erhält aber seine früheren Eigenschaften wieder, wenn man ihn mit Wasser auswascht. Auch durch ganz geringe Mengen irgend einer Säure wird in Wasser aufgeschwemmtes Mucin in dichten, scharf contourirten Flocken ausgefällt; hat man hierzu eine organische oder eine verdünnte Mineralsäure angewandt, so ist der Niederschlag in einem Ueberschusse derselben vollkommen unlöslich; hat man aber eine *concentrirte* Mineralsäure angewandt, so wird

er von einem Ueberschusse derselben mehr oder weniger leicht aufgenommen.

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man das Mucin mit Säuren bearbeitet, ohne es vorher in Wasser zu vertheilen. In organischen Säuren (Essigsäure, Oxalsäure) ist der Stoff vollkommen unlöslich, mögen sie verdünnt oder concentrirt sein. Eben so wenig wird es von stark verdünnten Mineralsäuren angegriffen; namentlich nehmen Säuren von derjenigen Verdünnung, welche [nach Brücke's Untersuchungen *)] zur Auflösung von Albuminaten besonders geeignet ist, nicht einmal Spuren desselben auf. Schüttelt man aber Mucin mit einer *mäfsig verdünnten* Mineralsäure, so erhält man eine trübe schäumende Flüssigkeit, indem ein Theil des Stoffes in Lösung übergeht und den Rest desselben suspendirt erhält. In *concentrirten* Mineralsäuren endlich (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) ist der Stoff vollkommen löslich; diese Lösungen sind ganz klar, werden aber nicht allein durch Alkalien, sondern sogar durch Wasserzusatz gefällt.

Weit leichter als in Mineralsäuren ist das Mucin in Alkalien und alkalischen Erden (Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt) löslich, welche man nur in ganz geringer Menge dem Wasser zuzusetzen braucht, um mit bedeutenden Quantitäten des Stoffes vollkommen klare und filtrirbare Lösungen zu erhalten. *Gesättigte* Mucinlösungen reagiren gleich gesättigten Albuminlösungen *neutral* **), so dafs das Mucin sich in dieser Beziehung *wie eine Säure* verhält. Um eine gesättigte Lösung zu erhalten, hat man nur eine so geringe Menge des Alkali's oder der alkalischen Erde anzuwenden, dafs ein

---

*) Z. B. Salzsäure vom Säuregrad I (Brücke, Wiener Sitzungsber. Bd. XXXVII, S. 133).

**) Diese Angabe findet sich schon bei Rollet (a. a. O., S. 314).

Theil des damit bearbeiteten Stoffes ungelöst bleibt, und die Lösung vom Rückstande abzufiltriren, nachdem sie genugsam verdünnt worden ist. Durch Kohlensäure wird der Schleimstoff aus alkalischer Lösung nicht gefällt : man kann das Gas stundenlang hindurchstreichen lassen, ohne dafs sie in irgend einer Weise verändert wird *). Dagegen werden solche Lösungen sehr leicht durch Essigsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure gefällt. Die Niederschläge von den organischen Säuren sind permanent, diejenigen von den Mineralsäuren dagegen (wenn letztere nicht zu stark verdünnt sind) im Ueberschusse löslich und diese sauren Lösungen werden durch Ferrocyankalium nicht verändert, wohl aber bei Neutralisation gefällt. Die Lösung des Mucins in Salzsäure kann durch Zusatz von Chlornatrium bedeutend erleichtert werden, wie ich mich durch genaue Versuche überzeugt habe. Ueberhaupt ist es viel leichter, eine saure Mucinlösung herzustellen, indem man zu einer Lösung von Mucin in Alkali überschüssige Säure hinzufügt, als indem man den reinen Stoff *direct* mit Säure bearbeitet. Man wird im ersteren Falle unter sonst gleichen Umständen bedeutend weniger Säure anwenden müssen, als im zweiten, wahrscheinlich weil das nebenbei entstehende Alkalisalz der angewandten Säure die Lösung im Ueberschusse der letzteren erleichtert.

Neutral oder schwach alkalisch reagirende Lösungen von Mucin (in Kali oder Natron) werden durch Quecksilberchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid nicht verändert; bei einem bedeutenden Ueberschusse von Alkali aber werden die Metallsalze durch

---

*) Leitet man Kohlensäure einige Zeit durch eine alkalisch reagirende Mucinlösung, so findet man letztere danach *neutral* reagirend.

dasselbe zerlegt, so dafs man Niederschläge von den sich ausscheidenden Oxyden und Oxydhydraten erhält. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd werden neutrale Mucinlösungen ebenfalls nicht gefällt; sie nehmen nur eine eigenthümliche opalisirende Beschaffenheit an, lassen sich aber danach gut mit Wasser mischen und selbst nach längerem Stehen bildet sich in ihnen kein Niederschlag *). — Dagegen werden sowohl alkalische, als neutrale Mucinlösungen vollständig durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt und der so erhaltene flockige Niederschlag scheidet sich vollkommen aus. Durch Tannin werden weder neutrale, noch alkalische Mucinlösungen gefällt. Durch Kochen werden sie nicht verändert, wohl aber werden sie durch Alkohol gefällt. Prefst man das Coagulum zwischen Fliefspapier aus, so ist es wieder in Wasser löslich, und reagirte die ursprüngliche Mucinlösung alkalisch, so zeigt die Lösung des Coagulums eine gleiche Reaction. Das Mucin scheint sich also mit Alkali wenigstens in zwei Verhältnissen verbinden zu können, indem diese Verbindungen bald neutral, bald alkalisch reagiren.

Mit dem Millon'schen Reagens erwärmt, färbt sich Mucin rosenroth. Kocht man es mit verdünnter Salpetersäure, so färbt es sich strohgelb; kocht man es mit concentrirter, so giebt es eine gelbe Lösung, aus welcher der Stoff durch Ammoniak flockig gefällt wird, um sich in einem Ueberschusse desselben mit intensiv brauner Farbe aufzulösen. Mit

---

*) Versetzt man eine neutrale Mucinlösung mit einer Lösung käuflichen Bleizuckers, so erhält man gewöhnlich eine Fällung, da das käufliche Präparat basisches Bleisalz beigemengt zu enthalten pflegt. Man kann sich leicht davon überzeugen, indem man etwas Essigsäure hinzufügt, worauf sich der Niederschlag auflöst, aber bei weiterem Säurezusatze, eben so wie bei Zusatz von etwas Alkali auf's Neue erscheint.

concentrirter Salzsäure erwärmt giebt Mucin eine schmutzigbraune, doch nicht eigentlich violette Lösung.

Getrocknet stellt Mucin eine braune, leimähnliche, sehr sehr schwer zerreibliche Masse dar, welche weder in kaltem, noch in kochendem Wasser löslich ist.

Vergleicht man diese Beschreibung mit der etwas weniger vollständigen, welche Rollet von seinem Stoffe gegeben hat, so findet man, dafs sich dieselben wohl vereinigen lassen, wenn man etwa den verändernden Einflufs ausnimmt, welchen Essigsäure auf den frisch gefällten Stoff ausüben soll (siehe oben). Dagegen fand Rollet eben so wenig, als ich, den „gewaschenen und dem Zutritt der Luft ausgesetzten" Stoff in dieser Säure löslich *). Wenn ferner Rollet den aus alkalischen Lösungen durch Mineralsäuren gefällten Stoff im Ueberschusse derselben unlöslich fand, so rührt diefs einfach daher, dafs er diese Säuren in ganz verdünntem Zustande anwandte **); wirklich scheint es ihm gelungen zu sein, saure Lösungen zu erhalten, wenn er die Säuren (namentlich Salzsäure) concentrirt anwandte ***). Uebrigens scheint Rollets' Präparat nicht ganz rein gewesen zu sein, indem die alkalische Lösung durch Tannin getrübt wurde †) und kochende Essigsäure aus dem Stoffe geringe Mengen eines durch Ferrocyankalium fällbaren Körpers aufnahm ††). — Was nun die Beschreibungen anbetrifft, welche wir von dem Hauptbestandtheile des thierischen Schleimes besitzen, so stimmen meine Angaben auf das Genaueste mit einer Characteristik des Schleimstoffes, die Scherer vor vielen Jahren aufgestellt

*) Rollet, a. a. O., S. 313.

**) Daselbst, S. 311 und 314.

***) Daselbst, S. 312.

†) Daselbst, S. 315.

††) Daselbst, S. 313.

hat*) und welche in neuere Schriften übergegangen ist**). Weniger gut stimmt schon meine Beschreibung mit den Angaben von Schlofsberger***), und noch mehr weicht sie von den Angaben Fr. Simon's †) und Lehmann's ††) ab. Die Fällungen, welche diese Autoren in Mucinlösungen durch Zusatz von Tannin und von neutralen Metallsalzen erhielten, während die Niederschläge von Mineralsäuren im Ueberschusse der letzteren vollkommen löslich waren, deuten offenbar *auf eine Beimengung von Albuminpepton*, *welches, wie ich an einem anderen Orte* †††) *zu beweisen versucht habe, in schleimigen Flüssigkeiten sehr verbreitet ist und bei der damals üblichen Darstellungsweise des Schleimstoffs* (Fällen mit Alkohol und Lösen des Coagulums in Wasser) *denselben verunreinigen mufste.*

Prof. Scherer hat bekanntlich die Frage aufgeworfen*), ob der durch Essigsäurezusatz aus schleimigen Flüssigkeiten ausfallende Niederschlag nicht eine chemische Verbindung von Mucin mit Essigsäure sei. Ich hielt es daher für nöthig, das von mir (aus Schnecken) dargestellte Präparat auf diese Säure zu prüfen. Ich kochte eine grofse Quantität desselben mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte, bis der gröfste Theil der Flüssigkeit in die abgekühlte Vorlage übergegangen war. Das (*neutral* reagirende) Destillat versetzte ich mit Barytwasser, dampfte es im Wasserbade zur Trockne ein,

---

*) Scherer, diese Annalen LVII, 197.

**) Gorup-Besanez, Anl. zur zooch. Anal., 2. Aufl., 1854, S. 69. — Hoppe, Anl. z. path.-chem. Anal., 1858, S. 127.

***) Schlofsberger, Thierchemie, 1856, S. 317.

†) Fr. Simon, medic. Chem., Bd. II, 1842, S. 303.

††) Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem., 2. Aufl., Bd. II, 1853, S. 320.

†††) Vgl. den Aufsatz über Colloïdentwickelung der Eierstöcke in der Würzb. med. Zeitschr. f. 1864, S. 418 ff.

*) Scherer, a. a. O., S. 199.

laugte den Rückstand mit etwas Wasser aus, filtrirte, leitete eine Zeitlang Kohlensäure durch das Filtrat, filtrirte nochmals und prüfte nun die Flüssigkeit auf Essigsäure (Kochen mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol —, Zusatz von Eisenchlorid, von salpetersaurem Silberoxyd), erhielt aber ein *durchaus negatives* Resultat.

Reines Mucin ist *schwefelfrei*; selbst grofse Quantitäten desselben geben mit concentrirter Kalilauge gekocht eine Flüssigkeit, welche durch Nitroprussidnatrium nicht violett gefärbt wird und aus der Salzsäure kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Auch ist der nach obigen Angaben bereitete Stoff stets *frei von feuerfesten Bestandtheilen* : bedeutende Quantitäten desselben hinterliefsen beim Verbrennen keine Asche. — Rollet scheint seinen Stoff nicht auf Schwefel untersucht zu haben, fand ihn aber *aschenfrei* *). Aus einer schleimigen Flüssigkeit hat Prof. Scherer schon längst schwefelfreies Mucin dargestellt und Elementaranalysen unterworfen; sein Präparat gab nur 0,4 pC. Asche **). Wenn Andere, z. B. Simon, den Schleimstoff schwefelhaltig gefunden haben, so lag diefs nur an der Unvollkommenheit der angewandten Darstellungsweise. Ehe ich die oben beschriebene Methode kennen lernte, habe ich wiederholt versucht, aus natürlich vorkommenden schleimigen Flüssigkeiten (dem Inhalte von Colloïdcysten) Mucin darzustellen, indem ich diese Flüssigkeiten mit Wasser verdünnte, filtrirte, das Filtrat durch Essigsäure fällte und den Niederschlag wusch : das Präparat war jedesmal schwefelhaltig.

Die oben aufgeführten Eigenschaften kommen dem Schleimstoffe in allen Fällen zu, mag er aus Weinbergschnecken, oder aus einer Bindegewebsgeschwulst, oder

*) Rollet, a. a. O., S. 312.

**) Scherer, a. a. O., S. 199.

meinethalben aus dem Contentum eines Colloïdsackes dargestellt sein. Man wird wohl thun, Substanzen, die aus so verschiedenen Materiale dargestellt worden sind, bis auf Weiteres nach ihrem Ursprunge von einander zu unterscheiden, und also z. B. anzugeben, ob zu irgend einer Arbeit Sehnenmucin oder Schneckenmucin verwandt worden ist; aber es wäre unberechtigt, dieselben mit verschiedenen Namen zu belegen, da sie sich, soweit bekannt, ganz analog verhalten und jedenfalls weit weniger von einander unterscheiden, als etwa das Albumin des Hühnereiweifses von dem des Blutserums.

Zusammensetzung des Schneckenschleimstoffs. — Das Mucin wurde erst mit Alkohol und dann mit Aether ausgekocht, bei 110° C. getrocknet und zu folgenden Bestimmungen benutzt.

I. 0,3498 Grm. dieser Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6306 Kohlensäure und 0,2124 Wasser.

0,2407 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben 0,3234 Platinsalmiak.

II. 0,3188 Grm. Mucin mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5695 Kohlensäure und 0,1975 Wasser.

0,2042 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben 0,2792 Platinsalmiak.

Demnach enthielte das Schneckenmucin in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	49,16	48,72	48,94
Wasserstoff	6,74	6,88	6,81
Stickstoff	8,43	8,57	8,50
Sauerstoff	35,67	35,83	35,75
	100,00	100,00	100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit den Elementaranalysen des Schleimstoffs vom Menschen, welche Prof. Scherer in dem oben erwähnten Falle ausgeführt hat, so ist zunächst der geringe Gehalt von Stickstoff im Schneckenmucin auffällig. Bekanntlich hat aber Prof. Scherer sich das Mucin zu seinen Elementaranalysen auf doppeltem Wege dargestellt und dem entsprechend verschiedene Zahlen erhalten. Da

seine Flüssigkeit den Schleimstoff (wahrscheinlich durch Alkali) *gelöst* enthielt, so bereitete sich Prof. Scherer zunächst diese Substanz, indem er die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol fällte, das Gerinnsel in Wasser auflöste und abermals diese Lösung mit Alkohol niederschlug *). Diese Portion von Schleimstoff, *welche beim Verbrennen eine ziemlich bedeutende Quantität Asche* zurückliefs, enthielt (im Mittel) 12,5 pC. Stickstoff. — Später bereitete Scherer das Mucin, indem er die wässerige Lösung des Alkoholniederschlages mit überschüssiger Essigsäure fällte und diesen Niederschlag auswusch. Das so dargestellte Präparat, welches *beim Verbrennen nur 0,4 pC. Asche zurückliefs* und also jedenfalls das reinere war, enthielt 10 pC. Stickstoff, d. h. nur 1,5 pC. mehr, als das Schneckenmucin, welches von mir auf einem dem letzteren Verfahren analogen Wege dargestellt worden war. Auch im Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff steht das Schneckenmucin dem von Scherer durch Fällung mit Essigsäure dargestellten Schleimstoffe (50,6 pC. Kohlenstoff, 6,6 pC. Wasserstoff) sehr nahe, entfernt sich aber durch den weit geringeren Kohlenstoffgehalt von dem durch wiederholte Fällung mit Alkohol dargestellten Schleimstoffe (52 pC. Kohlenstoff, 7 pC. Wasserstoff). — Noch mehr wird der Abstand, welcher meine Analysen des Schneckenmucins von früheren Analysen des Schleimstoffes trennt, vermindert durch eine Untersuchung des Froschschleims, welche Mulder vor vielen Jahren angestellt hat **). Dieser Chemiker fand im Mucin des Frosches 50,5 bis 51,0 pC. Kohlenstoff, 6,5 Wasserstoff und 9,3 bis 9,6 Stickstoff. — Ueberhaupt glaube ich, dafs der aufserordentlich verschiedene Stickstoffgehalt, den man

*) Scherer, a. a. O., S. 199 ff.

**) Mulder, Scheikund. Onderz., Deel I, S. 35; Schlofsberger, a. a. O., S. 322.

seit Kemp (14 pC.) dem Schleimstoff vindicirt hat, wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der zur Darstellung dieses Stoffes angewandten Verfahren erklärt werden mufs. Jedenfalls müfste die Unmöglichkeit einer solchen Erklärungsweise dargethan sein, ehe man zum Schlusse berechtigt wäre, dafs Substanzen von so vollständig analogem Verhalten eine so verschiedene Zusammensetzung besitzen *).

Diffusibilität des Schleimstoffes. — Um diese zu studiren, stellte ich zahlreiche Versuche mittelst des Dialysators an, welche durchaus *negativ* ausfielen. *Das Mucin dringt gar nicht durch vegetabilisches Pergamentpapier, selbst wenn man die betreffenden Versuche auf eine möglichst lange Zeitdauer ausdehnt.* Man kann eine alkalische Mucinlösung 48 Stunden im Dialysator stehen lassen, ohne ein Diffusat zu erhalten, welches, selbst nachdem es im Wasserbade concentrirt worden ist, durch Zusatz von Säuren nur irgend getrübt würde. Noch weniger als das gelöste dringt natürlich das in Wasser aufgeschwemmte (gequollene) Mucin durch das Pergamentpapier. Die Diffusibilität des Mucins scheint mir daher noch geringer zu sein, als die des Eiweifses, indem es mir wohl gelungen ist, aus alkalischen Albuminlösungen vermittelst des Dialysators nachweisbare Mengen von Natronalbuminat abzuscheiden. Liefs ich nämlich Blutserum (vom Menschen oder Pferde) 24 Stunden gegen Wasser diffundiren, so erhielt ich eine Flüssigkeit, welche vorsichtig im Wasserbade concentrirt sich zwar nicht veränderte, wenn sie direct zum Kochen erhitzt wurde, wohl aber eine feinflockige Gerinnung darbot, wenn sie nach vorsichtiger Neutralisation mit Essigsäure erhitzt wurde; dieselbe Flüssigkeit wurde durch überschüssige Essigsäure und Ferrocyankalium flockig gefällt. Wenn

*) Dieser willkürliche Schlufs ist schon von Schlofsberger (a. a. O., S. 336) gemacht worden.

Graham in seiner berühmten Arbeit über Diffusion *) bei den Versuchen mit Albumin durchaus negative Resultate erhalten hat, so rührt dieses wohl daher, dafs er eine wässerige Lösung *essigsauren* Albumins (das Wurtz'sche Präparat) anwandte, wo er eine Lösung reinen Albumins anzuwenden glaubte.

Verhalten des Mucins gegen Verdauungsflüssigkeiten. — Ich habe oft versucht, Mucin durch Bearbeitung mit *künstlichem Magensafte* aufzulösen (resp. zu verdauen), doch sind meine Versuche stets erfolglos geblieben. Die Verdauungsflüssigkeiten stellte ich mir auf die von Mulder **) angegebene Weise aus Schweinelab und verdünnter Salzsäure dar, und digerirte das Mucin mit denselben, sowohl bei Zimmertemperatur, als auch beim Erwärmen (bis auf 40° C.), indem ich die Versuche oft auf einige Tage ausdehnte. Auch änderte ich den Säuregrad der Verdauungsflüssigkeiten mannigfach ab, so dafs ich sowohl Mischungen versuchte, welche etwa 1 Grm. Chlorwasserstoff im Liter enthielten (Säuregrad I nach Brücke), als auch bedeutend stärkere. Das Mucin wurde nie von denselben angegriffen, sondern bildete nach wie vor einen compacten Niederschlag am Boden des Gefäfses. Später kam ich auf den Gedanken, dafs die Gegenwart freier Säure überhaupt nicht die Verdauung des Schleimstoffs in der Weise unterstützen könne, wie dieses bei der Verdauung der Eiweifskörper der Fall ist. Denn der lösende Einflufs, welchen die Säure auf diese letzteren ausübt (Mulder, Brücke), mufs bei dem Schleimstoffe wegbleiben, indem derselbe in Säuren von solcher Verdünnung ganz unlöslich ist. Ich wiederholte daher die Versuche mit Verdauungsflüssigkeiten, welche ich vorher durch Alkali neutralisirt

*) Graham, diese Annalen CXXI, S. 1.

**) Mulder, Archiv v. Donders u. Berlin, Bd. II, 1860, S. 9.

hatte; allein das Resultat war gleichfalls negativ. Endlich bereitete ich eine *schwache alkalische* Mucinlösung und setzte *neutrales* Verdauungsgemisch hinzu; nach 2 Tagen, während welcher das Gemisch wiederholt erwärmt worden war, liefs sich das Mucin noch vollständig aus ihr durch Essigsäure ausfällen. Ich mufs mich daher dahin aussprechen, *dafs weder saure, noch neutrale, noch selbst alkalische pepsinhaltige Flüssigkeiten im Bereiche des physiologischen Experiments einen umsetzenden Einflufs auf das Mucin auszuüben im Stande sind.* Diese Erfahrung entspricht gewissermafsen einer Angabe von Rollet *). Derselbe setzte nämlich Sehnenmucin dem Einflusse einer Verdauungsflüssigkeit vom Säuregrad I aus, und fand, dafs der Körper von dieser Flüssigkeit *„angegriffen“* wurde. Betrachtet man aber die Erscheinungen, welche zu diesem Schlusse führten, etwas genauer, so erkennt man, dafs sie kein grofses Gewicht haben können; es handelte sich dabei nämlich nicht um eine eigentliche Lösung des Stoffes, sondern nur um Bildung einer opalisirenden Schicht über dem am Boden des Gefäfses befindlichen Verdauungsobjecte und um allmäliges Wachsen dieser Schicht bei gleichzeitiger Abnahme des Volums des Körpers. Ich glaube, dafs hier eher faulige Zersetzung im Spiele war, als Verdauung.

Ich gehe jetzt zu einigen Versuchen über, welche ich mit dem Schleimstoffe anstellte, um die *Zersetzungs- und Umsetzungsproducte* desselben zu studiren. Bekanntlich sind derartige Versuche schon in bedeutender Anzahl angestellt worden; doch hat man bei Vornahme derselben stets nur Agentien angewandt, welche vermöge ihrer energischen Wirksamkeit *sehr tiefe Eingriffe* auf eine Substanz ausüben mufsten, die auch ungleich schwächeren Einflüssen nicht zu widerstehen

*) Rollet, a. a. O., S. 313 bis 314.

vermag. Man hat daher auch nur Zersetzungsproducte erhalten, welche, so viel Interesse sie auch sonst darbieten mögen, keinen Rückschlufs auf die *nähere* Zusammensetzung des Schleimstoffs zuliefsen. Bei meinen Untersuchungen hatte ich dagegen hauptsächlich die Erforschung der näheren, das Mucin constituirenden Atomgruppen im Auge; namentlich aber war es mir daran gelegen, wo möglich zu erfahren, in welchen verwandtschaftlichen Beziehungen das Mucin zu jenen Substanzen stehen könne, aus denen es innerhalb des Thierkörpers hervorgeht, d. h. zu den eigentlichen Eiweifskörpern. — Zunächst habe ich, gleich Anderen, das Mucin mit Säuren und Alkalien bearbeitet, aber bei diesen Versuchen *die concentrirten Mineralsäuren durch verdünnte, ja selbst durch organische Säuren, die concentrirten Alkalilaugen durch verdünnte Lösungen alkalischer Erden ersetzt.* Da nun diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur keinen zersetzenden Einflufs auf das Mucin ausüben, so habe ich sie bei erhöhter Temperatur angewandt. Die wichtigsten der Resultate, welche ich auf diesem Wege erhalten habe, will ich hier mittheilen, obgleich ich weifs, wie weit ich noch von irgend einem Abschlufs entfernt bin.

1) *Kocht man einige Zeit Mucin mit einer verdünnten Mineralsäure, so zersetzt es sich unter Bildung eines in Wasser löslichen eiweifsartigen Stoffes, welcher alle Reactionen des sogenannten Acidalbumins* (Panum) *) *darbietet; — unter den nebenbei entstehenden Zersetzungsproducten befindet sich höchst wahrscheinlich constant Traubenzucker.* Am einfachsten stellt man den Versuch in folgender Weise an. Reines Mucin wird in Wasser aufgeschwemmt und so viel mäfsig verdünnter Schwefelsäure zugesetzt, dafs der Stoff sich theilweise löst, und man eine trübe, schäumende Flüssigkeit erhält. Diese

---

*) Panum, Virchow's Archiv, Bd. IV, 1854, S. 419.

wird einige Zeit (etwa 1/4 bis 1/2 Stunde) im Sandbade zum Kochen erhitzt. Die Mucinflocken quellen bald und lösen sich auf, so dafs die Flüssigkeit ziemlich klar und durchsichtig wird. Weiterhin färbt sie sich allmälig braun und füllt sich mit feinen dunklen Flocken. Jetzt läfst man das Gefäfs erkalten, wobei sich die Flocken zu einem voluminösen Niederschlag sammeln, über dem sich die Flüssigkeit klärt. Eine Probe derselben wird auf Mucin untersucht, indem man sie mit Alkali neutralisirt, einen etwa entstehenden Niederschlag sich absetzen läfst, die Flüssigkeit von diesem mit der Pipette abhebt und denselben mit Essigsäure bearbeitet. Hier sind nun drei Fälle möglich : 1) Man erhält bei Neutralisation der Probe überhaupt *keinen* Niederschlag. Dann hat sich das Mucin vollständig zersetzt und der eiweifsartige Stoff hat sich aus der sauren Flüssigkeit vollständig abgesetzt, so dafs er ohne Weiteres auf einem Filtrum gesammelt werden kann. — 2) Man erhält bei Neutralisation der Probe einen *in Essigsäure vollständig löslichen* Niederschlag. Dann ist zwar das Mucin vollständig zersetzt, aber man hat *unverhältnifsmäfsig viel Wasser und wenig Säure* zum Versuch genommen, so dafs der neu entstandene eiweifsartige Stoff sich theilweise in der sauren Flüssigkeit aufgelöst hat. Will man diesen aufgelösten Theil nicht verlieren, so mufs man die Flüssigkeit vorsichtig mit Alkali versetzen, oder durch Eindampfen im Wasserbade concentriren, wobei sich der Stoff wieder vollständig ausscheidet. Natürlich darf im letzteren Falle das Eindampfen nicht zu lange fortgesetzt werden, indem sonst andere Zersetzungen eintreten. — 3) Man erhält bei Neutralisation der Probe *einen in Essigsäure unlöslichen* Niederschlag. Dann ist noch unzersetztes Mucin zugegen und die Flüssigkeit mufs nochmals zum Kochen erhitzt werden.

Hat man auf eine oder die andere Weise den eiweifsartigen Stoff auf dem Filtrum gesammelt, so wascht man ihn

mit Wasser, bis er sich darin zu lösen anfängt, wodurch die abfliefsende Waschflüssigkeit eine opalisirende Beschaffenheit annimmt und die Eigenschaft erhält, durch Zusatz von Mineralsäuren flockig gefällt zu werden. Was jetzt auf dem Filtrum zurückbleibt, ist eine braune, flockige Substanz *), die vollkommen leicht in Wasser, Alkalien und sehr verdünnten Mineralsäuren, wie auch in organischen Säuren jeder Concentration löslich ist. Unlöslich dagegen ist die Substanz in concentrirten Lösungen neutraler Alkalisalze (z. B. Chlornatrium, schwefelsaurem Kali, essigsaurem Natron, selbst essigsaurem Ammoniak), in concentrirten Mineralsäuren und in Alkohol. Die *wässerige* Lösung ist gut filtrirbar, bräunlich, durchsichtig, stark schäumend und hat bei genügender Concentration eine eigenthümliche opalisirende Beschaffenheit. Durch Kochen wird die wässerige Lösung nicht verändert, auch durch Zusatz concentrirter Salzlösungen (z. B. einer gesättigten Lösung von Kochsalz) wird sie *nicht gefällt*, wohl aber, wenn man gleichzeitig eine geringe Quantität einer (anorganischen oder organischen) Säure hinzusetzt. Starke Mineralsäuren geben in der wässerigen Lösung flockige Niederschläge, welche in einem Ueberschusse dieser Säuren unlöslich sind; verdünnte Mineralsäuren aber, wie auch Essigsäure von beliebiger Concentration, erzeugen überhaupt keine Fällungen. Dagegen wird die wässerige Lösung dieses eiweifsartigen Körpers vollständig gefällt durch Tannin, ferner durch Quecksilberchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Eisenchlorid, neutrales

*) Der so dargestellte Stoff kann natürlich nicht für chemisch rein angesehen werden. Vielleicht liefse er sich aber rein erhalten, indem man aus ihm zuerst die Schwefelsäure durch Waschen mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Natron entfernte, dann aber dieses Salz durch Alkohol herauswüsche. Doch habe ich diese Darstellungsweise nicht versucht, indem es mir gelungen ist, das Acidalbumin auf einem anderen kürzeren Wege rein darzustellen.

oder basisches essigsaures Bleioxyd. Ferrocyankalium erzeugt keine Fällung, wohl aber wenn man gleichzeitig einen Tropfen Säure hinzufügt. Weingeist erzeugt eine flockige Fällung; hat man absoluten Alkohol genommen und läfst man das Coagulum lange damit in Berührung, so verliert es seine Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen; hat man dagegen weniger starken Weingeist angewandt, so löst sich der Stoff wieder leicht in Wasser auf. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Stoffs ein paar Tropfen Alkali, so erhält man eine vollkommen durchsichtige alkalische Lösung, welche sich von der wässerigen durch Abwesenheit jeglicher Opalescenz unterscheidet. Sie wird, gleich der wässerigen Lösung, durch Metallsalze und Tannin gefällt. Verdünnte Mineralsäuren und organische Säuren fällen dagegen die alkalische Lösung des Stoffes nur *dann*, wenn letztere *viel Alkali* enthielt, so dafs das nebenbei entstehende Alkalisalz in Betracht kommt. Die mit *verdünnten* Mineralsäuren bereiteten *sauren Lösungen* des eiweifsartigen Stoffes sind vollkommen klar und filtrirbar; sie werden durch Tannin und Ferrocyankalium vollständig gefällt, sowie auch durch einen Ueberschufs von basischem Bleisalz; durch neutrale Metallsalze werden sie aber nur unvollständig oder selbst gar nicht gefällt, je nach der Quantität der vorhandenen Säure, welche offenbar das Auftreten dieser Fällungen verhindert. Concentrirt man die Lösung des Stoffes in einer verdünnten Mineralsäure durch vorsichtiges Eindampfen im Wasserbade, so scheidet sich der Stoff in feinen Flocken aus, welche sich aber leicht wieder auflösen, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. — Was endlich die Lösungen des Körpers in concentrirter Essigsäure anbetrifft, so werden sie gleichfalls durch Tannin und Ferrocyankalium vollständig gefällt. — Getrocknet stellt der Körper eine braune, leicht zerreibliche Masse dar, welche weder in

kaltem, noch in kochendem Wasser löslich ist und selbst von stark verdünnter Kalilauge nicht angegriffen wird.

Vergleicht man die Characteristik, welche hier von diesem eiweifsartigen Körper gegeben ist, mit der Beschreibung, die Panum von seinem Acidalbumin gegeben hat, so kann man nicht lange über die Identität der beiden Substanzen in Zweifel bleiben. Abgesehen davon, dafs die Beschreibung Panum's weniger vollständig ist, indem sie fast nur die *wässerige* Lösung des Stoffes berücksichtigt, finde ich nur *einen* directen Widerspruch. Panum giebt an, dafs das Acidalbumin aus seinen wässerigen Lösungen durch *alleinigen* Zusatz von Ferrocyankalium gefällt wird *), eine Thatsache, welche einzig in der Geschichte der Proteïnsubstanzen dastehen würde, wenn sie sich nicht natürlicher dadurch erklären liefse, dafs der Stoff *nicht vollständig von der ihm anhaftenden Säure gereinigt war.* Diese Annahme wird, glaube ich, noch durch den folgenden Umstand unterstützt. Panum sagt nichts Bestimmtes über das Verhalten der Acidalbuminlösungen zu anderen Metallsalzen, sondern ersetzt diesen Mangel durch einige allgemeine Bemerkungen über den geringen Werth, welchen das Verhalten eines Eiweifsstoffes zu Metallsalzen haben könne, indem es oft von unbedeutenden Nebenumständen abhänge, ob die Lösung eines Albuminats durch Metallsalze gefällt werde, oder nicht **). Ich glaube, daraus schliefsen zu dürfen, dafs Panum in wässerigen Lösungen des Acidalbumins zuweilen durch Metallsalze Niederschläge bekam, zuweilen aber nicht, und im letzteren Falle war die Gegenwart freier Säure vielleicht wieder das Hindernifs, welches dem Eintreten der Reaction entgegenstand.

Neben dem Acidalbumin geht aus dem Schleimstoffe noch

---

*) Panum, a. a. O., S. 451.

**) Panum, daselbst, S. 449.

ein anderes Zersetzungsproduct hervor, welches deutliche Zuckerreactionen darbietet. Man kann sich am Leichtesten davon überzeugen, indem man die vom Acidalbumin abfiltrirte schwefelsaure Flüssigkeit mit gepulvertem Kalkspath übersättigt, filtrirt, im Wasserbade bis zur Trockne eindampft, den bräunlichen Rückstand mit kochendem Alkohol extrahirt und das abfiltrirte Alkoholextract abermals eintrocknet. Was jetzt zurückbleibt, braucht man nur in wenig Wasser zu lösen, um eine klare Flüssigkeit zu erhalten, welche beim Kochen mit concentrirter Kalilauge sich schön rothbraun färbt und bei gelindem Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung gelbrothes Kupferoxydul aus derselben abscheidet. Ich habe gröfsere Mengen von Traubenzucker noch nicht aus dem Mucin dargestellt, indem mein Augenmerk hauptsächlich auf andere Dinge gerichtet war. Auch müfste man zu diesem Behufe sehr bedeutende Quantitäten von Mucin in Arbeit nehmen, indem die Menge des aus demselben hervorgehenden Zuckers jedenfalls im Vergleiche zu der Menge des gleichzeitig entstehenden Acidalbumins nur eine geringe ist.

2) *Kocht man Mucin mit einer organischen Säure (Essigsäure), so zersetzt es sich gleichfalls unter Bildung von Acidalbumin und Traubenzucker. Nur mufs das Kochen hier bedeutend länger (etwa 1 bis 2 Stunden) fortgesetzt werden und die angewandte Säure ziemlich concentrirt sein.* Ein weiterer Unterschied liegt darin, dafs sich das entstehende Acidalbumin vollständig in der Säure auflöst und aus dieser Lösung nur durch theilweises Abstumpfen der sauren Reaction mittelst Alkali (selbst Ammoniak) erhalten werden kann. Daher ist dieser Weg besonders geeignet, um den Stoff *rein* darzustellen. Reines Mucin wird nämlich in ziemlich concentrirter Essigsäure aufgeschwemmt und damit gekocht, bis es sich vollständig darin auflöst, so dafs man eine ganz durchsichtige braune Flüssigkeit erhält. Hatte man die Essig-

säure zu verdünnt genommen, so löst sich der Stoff erst, nachdem das Wasser gröfstentheils verdampft ist. Die essigsaure Lösung wird filtrirt und vorsichtig mit Aetzammoniak versetzt, bis der Stoff sich vollständig in Flocken ausscheidet und nochmaliger Zusatz von etwas Ammoniak keine neue Fällung bewirkt. Dieser Niederschlag wird einige Mal durch Decantation mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammoniak gewaschen, dann auf einige Filtern vertheilt, durch andauerndes Waschen mit Alkohol vollständig von anhaftenden Salztheilen befreit und endlich getrocknet. Das so dargestellte Acidalbumin ist natürlich frei von Schwefel und von feuerfesten Bestandtheilen, da es aus einem Stoffe bereitet wurde, welcher diese beiden Eigenschaften darbot.

Das von Panum dargestellte Acidalbumin enthielt aufserordentlich wenig Schwefel *), bedeutend weniger als das gewöhnliche Eiweifs. Da aber das auf Schwefel untersuchte Präparat bei der von ihm angewandten Darstellungsweise schwerlich rein erhalten werden konnte, so ist dieser geringe Schwefelgehalt kein Einwand gegen die Identität seines Stoffes mit dem unserigen.

Will man sich davon überzeugen, dafs beim Kochen des Mucins mit Essigsäure neben dem Acidalbumin auch Zucker entsteht, so thut man wohl, zur Ausfällung des Acidalbumins nicht Ammoniak, sondern ein fixes Alkali anzuwenden. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine weitere Quantität Kalilauge vollständig neutralisirt, im Wasserbade eingedampft, die rückständige Salzmasse in Alkohol gelöst, filtrirt und nochmals eingedampft. Löst man jetzt das Alkoholextract in Wasser und erwärmt die Flüssigkeit mit alkalischer Kupferlösung, so erhält man eine deutliche Zuckerreaction. Hätte man dagegen Ammoniak zur Fällung des

*) Panum, a. a. O., S. 454.

Acidalbumins angewandt, so müfste dasselbe bei Vornahme der Trommer'schen Probe frei werden und bekanntermafsen die Ausscheidung des Kupferoxyduls verhindern.

Zusammensetzung des Acidalbumins. — Nach den dargelegten Principien gelang es, aus Schneckenschleimstoff eine Quantität von reinem Acidalbumin darzustellen, welche, nachdem sie getrocknet und mit Alkohol und Aether ausgekocht worden war, gerade zu den folgenden Bestimmungen ausreichte.

I. 0,1833 Grm. Acidalbumin mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,3604 Kohlensäure und 0,1180 Wasser.

0,1966 Grm. mit Natronkalk verbrannt gaben 0,4040 Platinsalmiak.

II. 0,1433 Grm. Acidalbumin ebenso behandelt gaben 0,3079 Platinsalmiak.

Demnach enthielten 100 Theile Acidalbumin :

	I.	II.	Mittel
Kohlenstoff	53,62	—	53,62
Wasserstoff	7,15	—	7,15
Stickstoff	12,88	13,47	13,18
Sauerstoff	26,35	—	26,05
	100,00		100,00.

Vergleicht man diese Zahlen mit der quantitativen Zusammensetzung verwandter Substanzen, so wird man finden, *dafs das Acidalbumin in dieser Hinsicht dem Albumin ungleich näher steht, als dem Schleimstoff.* In seinem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt der künstlich aus Schneckenmucin dargestellte Körper fast genau mit dem genuinen Eiweifsstoff überein, wohl aber enthält er noch bedeutend weniger Stickstoff (über 2 pC.). Die nächste Aufgabe wäre daher, aus Eiweifs dargestelltes Acidalbumin einer Elementaranalyse zu unterwerfen.

Es erscheint mir besonders interessant, dafs eine Substanz, welche nach Panum's schönen Untersuchungen sich aus allen genuinen Eiweifsstoffen durch gleichzeitige Einwir-

kung einer beliebigen verdünnten Säure und eines beliebigen Alkalisalzes leicht darstellen läfst, durch einen stärkeren Eingriff auch aus dem Mucin erhalten werden kann. Ob sich dabei aufser dem Zucker noch andere Zersetzungsproducte bilden, erlaube ich mir nicht entschieden in Abrede zu stellen; jedenfalls stehen aber diese anderen Producte in gar keinem bedeutenden Verhältnisse zu der Menge des verbrauchten Schleimstoffs, oder sind flüchtiger Natur. Es ist dieses ein Punkt, auf den ich in einer anderen Untersuchung zurückzukommen gedenke. Bis dahin halte ich es für nicht unmöglich, *dafs das Mucin einen gepaarten Stoff darstelle, und dafs der eine von den dasselbe constituirenden Atomcomplexen ihm mit allen genuinen Eiweifskörpern gemeinschaftlich zukomme, während der andere unter gewissen Verhältnissen als Zucker austritt.* Selbst wenn übrigens diese Vermuthung schon heute erwiesen wäre, liefse sich aus ihr noch kein directer Schlufs auf das Verhältnifs des Mucins zu den Eiweifskörpern ziehen, indem das Verhältnifs, in welchem das Acidalbumin zu diesen Körpern steht, noch nicht aufgeklärt ist. — Panum hat nämlich nur angegeben, dafs das Acidalbumin *durch eine Spaltung* aus den Eiweifskörpern hervorgeht, die übrigen Spaltungsproducte aber nicht weiter berücksichtigt.

3) *Kocht man Mucin längere Zeit mit verdünntem Kalkwasser, so wird es in einen Stoff umgewandelt, der sich ihm gegenüber durch seine aufserordentliche Löslichkeit und Diffusibilität auszeichnet und den ich daher bis auf Weiteres Schleimpepton genannt habe. — Ein diesem Stoff sich ganz analog verhaltender Körper kommt auch natürlich im Thierkörper vor.* — Um künstlich Schleimpepton aus Mucin darzustellen, löst man letzteres in einem *Ueberschusse* von Kalkwasser, setzt etwa das dreifache Volum Wassers hinzu und erhitzt die Flüssigkeit in einem Kolben so lange zum Kochen,

bis eine Probe derselben nicht mehr durch Essigsäure gefällt wird. Das Mucin verliert während des Kochens seine Fällbarkeit ganz allmälig, so dafs zuletzt durch jene Säure nur eine ganz geringe, gleichmäfsige Trübung erhalten wird, welche selbst nach längerem Stehen keinen eigentlichen Niederschlag bildet. Wird durch Zusatz von Säure auch keine Trübung mehr erhalten (was gewöhnlich erst nach 2 bis 3 Stunden der Fall ist), so läfst man die Flüssigkeit erkalten, leitet längere Zeit Kohlensäure hindurch, erhitzt die Flüssigkeit nochmals zum Kochen (um die überschüssige Kohlensäure wieder zu entfernen) und filtrirt sie vom kohlensauren Kalke ab. Aus dem Filtrate kann man, wenn man *reines* Mucin zum Versuche genommen hatte, das Schleimpepton einfach dadurch erhalten, dafs man die Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt und mit absolutem Alkohol fällt. — Hatte man aber unreines Mucin genommen, so ist man genöthigt, einen längeren Weg einzuschlagen. Man säuert die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure an *), setzt Bleizuckerlösung hinzu und versetzt nun die Flüssigkeit vorsichtig und unter steter Beobachtung der Reaction mit Aetzammoniak. Enthält die Flüssigkeit Albumin oder auch nur Eiweifspepton, so entsteht bei kaum bemerkbar saurer oder ganz neutraler Reaction ein flockiger Niederschlag, der sich scharf absetzt und über dem die Lösung ganz klar erscheint und durch einen weiteren Zusatz von Bleizucker nicht mehr getrübt wird. Diese Lösung wird nun filtrirt und durch Zusatz von *basischem* essigsaurem Bleioxyd abermals gefällt; man erhält einen *graulichweifsen* flockigen Niederschlag, dessen Ausscheidung durch Zusatz vom Ammoniak bis zu *stark*

---

*) Diese Vorsicht ist schon defswegen nothwendig, weil der käufliche Bleizucker basisches Bleisalz beigemengt zu enthalten pflegt.

alkalischer Reaction aufserordentlich gefördert wird. Dieser Niederschlag wird auf einem oder mehreren Filtern gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, dann herabgenommen und in einer grofsen Quantität Wasser aufgeschwemmt. Durch diese Flüssigkeit, welcher man Ammoniak bis zu stark alkalischer Reaction zugefügt hat, wird Schwefelwasserstoffgas im Ueberschusse hindurchgeleitet und hierauf das Gefäfs an einem warmen Orte stehen gelassen, damit das Schwefelblei sich vollständig absetzen kann. Trotzdem kommt es häufig vor, dafs ein grofser Theil des letzteren in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Dann mufs man durch Zusatz einer gröfseren Quantität von Ammoniak (*nicht Kali oder Natron*) und durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser nachzuhelfen suchen. Durch diese beiden Mittel und durch gelindes Erwärmen ist es mir bisher immer gelungen, eine vollständige Ausscheidung des Schwefelblei's zu erzielen, so dafs eine ganz klare Lösung von demselben abfiltrirt werden konnte, welche durch vorsichtiges Eindampfen im Wasserbade concentrirt wurde und aus der schliefslich das Schleimpepton durch Alkohol ausgefällt werden konnte.

Mit Alkohol gefällt stellt diese Substanz eine graulichweifse, aus zarten Flocken bestehende Masse dar. Getrocknet erscheint sie leimartig und gelblich. Sowohl der durch Alkohol gefällte, als der getrocknete Stoff löst sich aufserordeutlich leicht und selbst in der Kälte in Wasser auf. Die wässerige Lösung ist vollkommen klar und farblos; sie läfst sich mit jeder Quantität Wasser verdünnen; durch Zusatz von Alkalien, Säuren beliebiger Concentration oder concentrirten Lösungen neutraler Alkalisalze wird sie in keiner Weise verändert. Erhitzt man die Lösung aber nach Zusatz irgend einer Säure, so zersetzt sie sich bald unter Ausscheidung einer weifsen, *körnig-flockigen* Substanz, die aber schon defswegen nicht mit dem Acidalbumin verglichen werden

kann, weil sie jedesmal niederfällt, mag man eine Mineralsäure (Schwefelsäure, Salzsäure) oder Essigsäure angewandt haben. Die wässerige Lösung des Stoffes (des Schleimpeptons) wird durch Zusatz von Jodtinctur nicht roth, sondern nur bräunlich gefärbt. Sie übt keinen reducirenden Einflufs auf alkalische Kupferlösung und färbt dieselbe beim Kochen auch nicht violett. Auch läfst sich aus dem Stoffe weder durch längere Digestion mit Speichel, noch durch Bearbeitung mit verdünnten Säuren eine Substanz darstellen, welche reducirende Eigenschaften hätte. Selbst die mit Mineralsäuren zum Kochen erhitzte und von der sich ausscheidenden Substanz abfiltrirte Flüssigkeit wurde vergeblich auf Zucker geprüft. — Sublimat, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenchlorid, Platinchlorid, neutrales essigsaures Bleioxyd, Gerbsäure bewirken weder in neutralen, noch auch in angesäuerten Lösungen des uns beschäftigenden Stoffes irgend eine Veränderung. Dagegen bewirkt basisches Bleisalz einen schmutzigweifsen, flockigen Niederschlag, der, wenn die Lösung etwas concentrirt ist, dieselbe vollständig ausfüllen kann; in Essigsäure ist dieser Niederschlag leicht löslich. Millon's Reagens bewirkt in wässerigen Lösungen des Stoffs einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen rosenroth färbt. — Natürlich ist der Stoff schwefelfrei. — Eine von mir durch Fällung mit basischem Bleisalz und Zerlegung dieses Niederschlags dargestellte Quantität des Stoffs hinterliefs beim Verbrennen keine Asche. — Die Diffusibilität desselben ist so grofs, dafs es sehr leicht durch Pergamentpapier hindurchgeht, und zwar aus wässerigen und sauren Lösungen ebensowohl, als aus alkalischen.

Vergleicht man diese Substanz ihrem allgemeinen Verhalten nach mit dem Schleimstoff, so findet man, dafs sie sich hauptsächlich von demselben durch ihre aufserordent-

liche Löslichkeit und Diffusibilität unterscheidet : die erstere ist so bedeutend, dafs sich die Substanz in Wasser, Alkalien, Säuren und Salzen gleich leicht und vollkommen auflöst, daher auch nicht aus ihren Lösungen durch einige dieser Mittel ausgefällt werden kann, wie der Schleimstoff. Mit dem letzteren stimmt sie dagegen in ihrem Verhalten gegen Tannin und gewisse Metallsalze überein. — Die Löslichkeit und Diffusibilität nähert unseren Stoff den sogenannten Peptonen, von denen es sich (*gerade so wie das Mucin von den eigentlichen Eiweifsstoffen*) dadurch unterscheidet, dafs er aus seinen Lösungen weder durch Tannin, noch durch basisches Bleisalz gefällt wird. Ich habe diesen Stoff bis auf Weiteres *Schleimpepton* genannt.

Dafs eine diesem Stoff sich ganz analog verhaltende Substanz auch natürlich im Thierkörper vorkommt, habe ich bereits oben erwähnt. Namentlich ist das Schleimpepton *in schleimhaltigen Flüssigkeiten verbreitet*, *welche längere Zeit innerhalb des lebenden Thierkörpers stagnirt hatten.* Ich glaube, dafs das Schleimpepton in diesen Fällen aus dem Mucin selbst durch eine allmälige Umwandlung desselben innerhalb jener Flüssigkeiten hervorgeht. Die Gründe, welche mich zu dieser Annahme geführt haben, habe ich an einem anderen Orte dargelegt und mufs defshalb auf diese Abhandlung verweisen *). Ebenda habe ich die Principien dargelegt, nach welchen man in gewissen Fällen die Trennung des natürlichen Schleimpeptons von den übrigen dasselbe begleitenden Proteïnsubstanzen vornehmen kann. — Auch habe

*) Die Colloïdentartung der Eierstöcke, Würzb. med. Zeitschrift für 1864, S. 370 ff. In derselben Abhandlung befinden sich einige Bemerkungen über die Verbreitung des Mucins und des Schleimpeptons im Thierkörper, wie auch über die physiologische Bedeutung dieser Stoffe.

ich daselbst zu zeigen versucht, dafs schon frühere Untersucher (Berzelius, Simon) wiederholt im Thierkörper auf das Schleimpepton gestofsen sind. Die Darlegung aller dieser Verhältnisse würde mich hier zu weit führen.

Indem ich vorliegende Mittheilung schliefse, kann ich nicht umhin, Herrn Prof. Scherer für die zahlreichen mir im Verlaufe dieser Arbeit gegebenen Rathschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Auch der erste Assistent am Würzburger Laboratorium, Herr Dr. Hilger, hat mich, namentlich bei Ausführung der Elementaranalysen, freundlichst unterstützt.

Ueber die Einwirkung von Chlorjod auf einige organische Substanzen;

von *J. Stenhouse* *).

So viel ich weifs, ist Chlorjod zur Einwirkung auf organische Substanzen zuerst durch J. F. Brown 1854 **) in Anwendung gebracht worden, welcher mittelst dieses Reagens Jodpyromekonsäure und Jodomekon darstellte. Das für die folgenden Versuche angewendete Chlorjod war dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine feuchtes Jod enthaltende Retorte, wobei darauf geachtet wurde, dafs ein Ueberschufs von Jod blieb. Das Product wurde dann mit einer beträchtlichen Menge Wasser geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen, so dafs das überschüssige Jod sich

---

*) Journal of the Chemical Society [2] II, 327 u. 366.

**) Philosophical Magazine [4] VIII, 201; diese Annalen XCII, 321.

absetzen konnte. Die so erhaltene klare bräunlich-gelbe Lösung von Chlorjod war das in Anwendung gebrachte Reagens.

Einwirkung des Chlorjods auf Orcin; Trijodorcin. — Auf Zusatz von Chlorjod zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Orcin entsteht ein gelblich-brauner Niederschlag, welcher sich rasch an dem Boden des Gefäfses als eine weiche klebrige Masse ansammelt, die indessen bei längerem Stehen hart und spröde wird. Man mufs darauf Acht geben, dafs das Orcin in schwachem Ueberschusse bleibe, indem man das Chlorjod in einer zur Ausfällung der ganzen Menge jenes Körpers unzureichenden Menge zusetzt. Die so erhaltene bräunlich-gelbe Masse ist zu sammeln, mit Wasser zu waschen und zu trocknen. Der getrocknete Niederschlag wird dann in einer beträchtlichen Menge siedenden Schwefelkohlenstoffs gelöst, und die Lösung filtrirt; so wird ein dunkelbrauner, harzartig aussehender Körper, welcher ungelöst bleibt, beseitigt. Der gröfsere Theil des Schwefelkohlenstoffs ist dann durch Abdestilliren zu entfernen, was wegen der grofsen Löslichkeit des Trijodorcins in diesem Lösungsmittel nothwendig ist. Die bei dem Abkühlen der Lösung gebildeten Krystalle werden von der braunen Mutterlauge getrennt und mit einer kleinen Menge kalten Schwefelkohlenstoffs gewaschen; nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier werden sie zweimal aus siedendem Weingeist umkrystallisirt.

Das auf diese Art erhaltene Trijodorcin krystallisirt in breiten durchsichtigen spröden Tafeln, welche etwas bräunlich gefärbt und im Aussehen einigermafsen dem Chlorbaryum ähnlich sind. Die Krystalle sind sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, mehr noch in Aether, und ziemlich löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser. Bei dem Erhitzen auf 100^0 werden sie allmälig braun. Sie lösen sich, aber unter Zersetzung, in ätzenden Alkalien zu tief-braunen Flüssigkeiten.

Starke Salpetersäure zersetzt sie langsam, selbst in der Kälte und rasch beim Erhitzen, wo salpetrige Dämpfe und der characteristisch violett gefärbte Joddampf entwickelt werden. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf sie ein, aber bei dem Erhitzen verkohlen die Krystalle und geben sie Joddampf aus.

Die im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben eine der Formel $C_{14}H_5J_3O_4$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	84	16,73	16,46	
H_5	5	1,00	1,17	
J_3	381	75,90	75,71	75,84
O_4	32	6,37	—	
	502	100,00.		

Es kann somit kein Zweifel sein, dafs die bei Einwirkung von Chlorjod auf Orcin entstehende Substanz Orcin $C_{14}H_8O_4$ ist, in welchem 3 Aeq. Wasserstoff durch Jod ersetzt sind, und also ein dem Brom-Substitutionsproduct ganz analoges Product $C_{14}H_5J_3O_4$ entsteht.

Einwirkung des Chlorjods auf Anilin. — Wird eine wässerige Lösung von Chlorjod, das einen geringen Ueberschufs von Jod enthält, in beträchtlicher Menge zu einer Lösung irgend eines Anilinsalzes gesetzt, so entsteht ein reichlicher schmutzig-bläulichschwarzer amorpher Niederschlag. Wird dieser Niederschlag mit einer grofsen Menge sehr verdünnter Salzsäure gekocht und die Flüssigkeit filtrirt, so giebt das klare Filtrat bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak eine kleine Menge eines weifsen krystallinischen Niederschlages. Dieser Niederschlag, welcher ziemlich löslich in heifsem Weingeist ist, scheidet sich bei dem Abkühlen der Lösung in langen glänzenden Nadeln ab, die einen schwachen Stich ins Röthliche haben. Diese Krystalle lassen sich jedoch nicht

mit Vortheil nach dem eben angegebenen Verfahren darstellen; leichter erhält man sie, wenn man in folgender Weise operirt. Recht reines salpetersaures Anilin wird dargestellt durch Auflösen von zwischen 180 und 185° siedendem Anilin in verdünnter Salpetersäure und wiederholtes Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser und aus Alkohol. Dieses Salz wird in einer grofsen Menge kalten Wassers gelöst, und eine kleine Menge einer mäfsig starken Lösung von Chlorjod zugesetzt. Es entsteht ein bläulichgrüner, rasch fast schwarz werdender Niederschlag, welcher dem nach dem vorhergehenden Verfahren erhaltenen sehr ähnlich ist und fast ganz aus amorpher Substanz mit nur wenigen Krystallen besteht. Dieser schwarze Niederschlag wird abfiltrirt, und das klare röthliche Filtrat dann abermals in gleicher Weise behandelt. Der zweite Niederschlag ist weniger dunkel gefärbt als der erste. Nach drei oder vier fractionirten Fällungen mit Chlorjod ist das Product nicht mehr schwarz, sondern in's Schmutzig-Grünliche gefärbt und deutlich krystallinisch. Diese Krystalle sind ein Gemenge von Nadeln und Blättchen. Kleine Mengen Chlorjod werden nun portionenweise dem Filtrate zugesetzt und der auf jedesmaligen Zusatz entstandene Niederschlag für sich gesammelt, wobei darauf zu achten ist, dafs das Chlorjod nicht im Ueberschusse zugesetzt werde, da dadurch die Natur des Productes abgeändert werden könnte; defshalb ist es auch rathsam, die letzte Portion des Niederschlags ganz zu beseitigen oder sie mindestens nicht mit den vorher gefällten Portionen zu vereinigen. Die nach den zwei oder drei ersten Fällungen und vor der letzten Fällung niedergeschlagenen, schwach gefärbten und deutlich krystallinischen Portionen waren die, welche für die nachfolgende Untersuchung angewendet wurden. — Dieser krystallinische Niederschlag wird nach vorgängigem Trocknen in gelinder Wärme wiederholt mit Schwefelkohlen-

stoff gekocht, welcher die Nadeln auflöst und die in dieser Flüssigkeit ganz unlöslichen Blättchen zurückläfst. Der Ueberschufs des Lösungsmittels wird durch Destillation entfernt, und die Lösung erstarrt dann bei dem Stehen zu einem krystallinischen Brei. Diese dunkelgefärbte Masse wird auf ein Filter gebracht, und nach dem Abfliefsen der Mutterlauge mit einer kleinen Menge kalten Schwefelkohlenstoffs gewaschen, wodurch viel von der dunkelgefärbten Substanz entfernt wird. Man löst dann die theilweise gereinigten Krystalle in siedendem Schwefelkohlenstoff, filtrirt von einer kleinen Menge ungelöst bleibender dunkelgefärbter Substanz ab und entfernt den Ueberschufs des Lösungsmittels durch Destillation. Die Lösung scheidet bei dem Erkalten Krystalle aus. Diese werden von der unreinen Mutterlauge dadurch befreit, dafs man sie auf einem Filter so wie eben angegeben wascht. Eine beträchtliche Menge von dieser Substanz läfst sich auch aus den verschiedenen Mutterlaugen durch Entfernen des Schwefelkohlenstoffs und Anwendung des bereits beschriebenen Reinigungsverfahrens auf das Product erhalten. Um die auf diese Art fast weifs erhaltenen Krystalle vollends zu reinigen, mufs man sie zunächst mit einer kleinen Menge Weingeist kochen, welcher sie von einer anhängenden Spur gelblich-brauner Substanz befreit; dann werden sie zwei- oder dreimal aus einer grofsen Menge siedenden Weingeists umkrystallisirt. So gereinigt sind sie glänzende Nadeln, manchmal von mehreren Zoll Länge, sublimirter Phtalsäure sehr ähnlich. Die Substanz ist unlöslich in heifsem und in kaltem Wasser, wenig löslich in verdünnter Salzsäure, aus welcher Lösung sie durch Ammoniak gefällt wird, wenig löslich in Aether, aus welcher Lösung sie bei dem Verdunsten derselben krystallisirt; das beste Lösungsmittel ist Alkohol, in welchem sie ziemlich löslich ist. Starke Salpetersäure zersetzt die Krystalle, auch in der Kälte; bei dem Er-

wärmen lösen sie sich unter Entwickelung von Joddämpfen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf sie in der Kälte nicht ein, aber bei gelindem Erwärmen werden sie gelöst und auf Zusatz von Wasser werden sie dann wieder unverändert ausgeschieden; wird jedoch die Temperatur bis nahe zu dem Siedepunkt der Schwefelsäure gesteigert, so wird die Lösung purpurfarben und violette Joddämpfe werden entwickelt. Ammoniak und starke Lösungen der Aetzalkalien wirken auf die Substanz, auch bei 100°, nicht ein.

Die Krystalle verloren nach dem Trocknen im leeren Raume über Schwefelsäure bei 100° Nichts mehr an Gewicht; bei der Analyse ergaben sie die Zusammensetzung:

			Mittel
Kohlenstoff	15,74	15,57	15,66
Wasserstoff	1,04	1,10	1,07
Jod	66,44	66,01	66,23
Stickstoff	3,33	3,10	3,22
Sauerstoff	—	—	13,82
			100,00.

Die für die Analysen, deren Resultate im Vorstehenden angegeben sind, verwendeten Präparate waren zu verschiedenen Zeiten dargestellt; obgleich vollkommen homogen und in schönen Krystallen ausgebildet enthielt die Substanz doch nahezu 1/2 pC. Chlor, welches ich als eine zufällige Verunreinigung betrachte. Ich habe keine befriedigende Formel ableiten noch das Atomgewicht der Substanz bestimmen können, da es nicht gelang eine Verbindung derselben darzustellen. Sie ist offenbar kein einfaches Anilin-Substitutionsderivat, sondern gehört wahrscheinlich einer neuen Klasse von Verbindungen an.

Oxalsaures Anilin giebt bei ähnlicher Behandlung dieselben Producte wie das salpetersaure Salz, wenn auch das letztere sich zur Darstellung der eben besprochenen Ver-

bindung besser eignet, da die aus ihm erhaltenen Krystalle sich leichter reinigen lassen. Es ist wohl zu erwarten, dafs auch die anderen löslichen Anilinsalze bei der Behandlung mit Chlorjod dasselbe Product liefern.

Die bereits als in Blättchen krystallisirend erwähnte Substanz, welche bei der Darstellung der nadelförmig krystallisirten Verbindung ungelöst bleibt wenn man das rohe Product mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, kommt nur in verhältnifsmäfsig kleiner Menge vor und hat eine in's Purpurne ziehende Farbe. Bei einem Versuche, diese Blättchen durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist zu reinigen, zersetzten sie sich so rasch, dafs nach dem Filtriren der Lösung nur eine sehr geringe Menge auskrystallisirte; und diese letzteren Krystalle waren viel blasser gefärbt und eher grau als purpurfarben. Ihre am Meisten characteristische Eigenschaft ist, stark erhitzt zu schmelzen und dann unter Entwickelung von Joddämpfen zu explodiren. Wegen der nur kleinen Menge dieser Blättchen, welche nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden kann, und der Schwierigkeit, sie zu reinigen, habe ich ihre Zusammensetzung noch nicht bestimmen können.

Die dunkelgefärbte amorphe Substanz, von welcher oben gesagt wurde, dafs sie bei der ersten Fällung der Anilinsalze mittelst Chlorjod erhalten wird, löst sich theilweise in *kaltem* Alkohol zu einer tief grünen Flüssigkeit, die bei dem Erhitzen purpurfarben wird. Sie löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure mit purpurner Färbung, und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

Einwirkung des Chlorjods auf Salicin und Phloridzin. — Wird eine ziemlich concentrirte Lösung von Salicin mit Chlorjod behandelt und die Flüssigkeit eine Zeit lang stehen gelassen, so erstarrt sie zu einem krystallinischen Brei weifser Nadeln. Diese enthalten Jod, aber ich habe sie noch nicht

genauer untersucht. — Es gelang mir nicht, aus Phloridzin durch Behandlung desselben mit Chlorjod eine bestimmte krystallinische Verbindung darzustellen; es wurden nur amorphe Producte erhalten.

Einwirkung des Chlorjods auf Pikrinsäure. — Wird Pikrinsäure in einer starken Lösung von Chlorjod gelöst und die Lösung einige Stunden lang digerirt, so färbt sie sich tief braun; wird die Flüssigkeit nun der Destillation unterworfen, so beginnt Joddampf aufzusteigen und eine gelblichbraune Flüssigkeit geht über, die stark nach Chlorpikrin riecht. Nachdem eine beträchtliche Menge der Flüssigkeit überdestillirt ist, so dafs die Lösung in der Retorte stark concentrirt geworden ist, verflüchtigt sich viel Jod, welches sich in dem Halse der Retorte absetzt. Die Destillation wird zweckmäfsig jetzt unterbrochen, der Rückstand in der Retorte mit Wasser gemischt und die in der Flüssigkeit schwimmenden gelben Blättchen auf einem Filter gesammelt; nach dem Waschen mit siedendem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen diese Blättchen alle die characteristischen physikalischen Eigenschaften und die chemischen Reactionen des Chloranils. Dafs die beiden erwähnten Verbindungen jodfrei sind, wurde festgestellt. Es entstehen also bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure nur chlorhaltige Producte, hauptsächlich Chlorpikrin und Chloranil, und das Jod wird im freien Zustand ausgeschieden.

Einwirkung des Chlorjods auf Benzoësäure. — Wird eine wässerige Lösung von Benzoësäure mit der Chlorjodlösung gemischt, so dafs die erstere im Ueberschusse vorhanden ist, und die Mischung eine Zeit lang stehen gelassen, so färbt sie sich allmälig braun und nach vier und zwanzig Stunden haben sich schwarze und weifse Krystalle ausgeschieden, von welchen die ersteren lediglich Jod, die weifsen ein Gemische der gechlorten Benzoësäuren sind.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dafs die Einwirkung des Chlorjods auf organische Substanzen eine sehr wechselnde ist. Manchmal wirkt das Chlor in dem Chlorjod nur in der Art, dafs es das Jod in die Verbindung einführt; in anderen Fällen wirkt das Chlor, wie wenn es nicht in Verbindung wäre, und das Jod des Chlorjods scheidet sich im freien Zustand aus und nimmt an der Einwirkung keinen Antheil.

Die in diesem Aufsatz enthaltenen analytischen Bestimmungen wurden durch meinen Assistenten Herrn C. E. Groves ausgeführt.

Ueber das Verhalten des Allantoïns zu Natrium;

von *Heinrich Rheineck.*

Aufser seinem Verhalten zu Säuren und Alkalien, sowie in jüngster Zeit zu Jodwasserstoffsäure, hat man die Natur des Allantoïns bis jetzt noch nicht näher studirt. Herr Prof. Strecker veranlafste mich, Natrium auf dasselbe einwirken zu lassen.

Die Bereitung des Allantoïns geschah nach Liebig und Wöhler's Vorschrift*), durch Behandeln der Harnsäure mit Bleihyperoxyd. Ich bemerke hierzu, dafs ich die, viel harnsaures Blei enthaltende Masse mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzte und hierauf noch einmal mit Bleihyperoxyd behandelte, wodurch ich noch etwas mehr Allantoïn erhielt.

---

*) Diese Annalen XXV, 244.

Bei mehreren Versuchen mit Allantoïn und Natriumamalgam traten wechselnde Mengen eines krystallinischen farblosen Körpers auf, nebst viel Harnstoff und Allantursäure, welch' letztere Producte durch das entstandene Natron sich aus dem Allantoïn bilden. Es entwickelt sich dabei viel Wasserstoffgas, doch weniger energisch als in reinem Wasser. Folgendes Verfahren erschien als das günstigste für die Bildung dieses Körpers und dessen Ausbeute : Allantoïn, in der etwa 30fachen Menge kochendem Wasser gelöst, wird mit kleinen Mengen eines höchstens 1 pC. Natrium enthaltenden Amalgams nach und nach versetzt, wobei man die Flüssigkeit durch Schwefelsäure immer schwach sauer erhält und im Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich der Körper fast vollständig in kleinen octaëdrischen Krystallen, und, namentlich bei ruhiger langsamer Krystallisation, in Form von spiefsförmigen Nadeln ab. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man ihn vollkommen rein. Die Krystalle sind in Wasser um ein Bedeutendes schwerer löslich, als das Allantoïn, und auch in der Krystallform unterschieden. Das Allantoïn wird leicht an seinen rhombischen Säulen erkannt, wenn es, unvollständig reducirt, mit dem neu entstandenen Körper auskrystallisirt. Die Zusammensetzung desselben wurde durch folgende Analysen festgestellt. Mit chromsaurem Blei verbrannt gaben :

I. 0,2572 Grm. Substanz 0,109 Wasser und 0,3215 Kohlensäure.

II. 0,471 Grm. Substanz 0,1695 Wasser und 0,524 Kohlensäure.

Mit Natronkalk verbrannt gaben :

III. 0,1375 Grm. Substanz 0,379 Platin.

IV. 0,2675 Grm. Substanz 0,7434 Platin.

Die Resultate entsprechen der Formel $\text{Ɡ}_4H_6N_4\text{Θ}_3$, welche verlangt :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_4	48	33,80	34,08	34,27	—	—
H_6	6	4,22	4,70	4,51	—	—
N_4	56	39,43	—	—	39,12	39,48
O_2	32	22,55	—	—	—	—
	142	100,00.				

Dieser Körper, welchen ich *Glycoluril* nennen will, ist in seiner Zusammensetzung nur durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff vom Allantoïn unterschieden. Von weiteren Eigenschaften sind noch zu erwähnen :

Die Löslichkeit des Glycolurils in heifsem wässerigem Ammoniak ist etwas gröfser, als die in heifsem Wasser. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet es sich unverändert und ohne eine Verbindung mit Ammoniak einzugehen fast nur in kleinen Octaëdern aus, während sich aus der wässerigen Lösung mehr Nadeln ausscheiden. Mit mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure hingestellt, blieb es unverändert, während Allantoïn sich unter denselben Umständen auflöste. Beide Körper lösen sich in concentrirter Salzsäure bei gelindem Erwärmen, so wie in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Zersetzung auf. Beim Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser scheidet sich das Glycoluril sogleich in äufserst feinen Nadeln aus, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser wieder die gewöhnliche Form haben, während das Allantoïn langsam in den bekannten Krystallen anschiefst.

Glycolurilsilber.

Wenn man das Glycoluril, in heifsem Wasser gelöst, mit Silbernitrat und hinreichendem Ammoniak versetzt, fallen sogleich dicke strohgelbe Flocken einer Silberverbindung nieder, von welcher ich eine dem Allantoïnsilber analoge

Zusammensetzung erwartete; allein im Platinschiff mit Sauerstoff und Kupferoxyd verbrannt, ergaben

I. 0,2458 Grm. Substanz 0,1496 Silber, 0,0253 Wasser und 0,1199 Kohlensäure.

II. 0,2695 Grm. Substanz 0,1597 Silber, 0,296 Wasser und 0,1334 Kohlensäure,

Zahlen, welche der Formel $C_4H_4Ag_2N_4O_2$ entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_4	13,48	13,30	13,49
H_4	1,12	1,14	1,22
Ag_2	60,67	60,86	59,29
N_4	8,53	—	—
O_2	16,20	—	—

Beim Erwärmen dieser Substanz fand jedesmal ein schwaches Verpuffen im Verbrennungsrohre statt, in Folge dessen etwas von der Substanz aus dem Schiffchen geschleudert wurde. Dieses Verpuffen ist jedoch mit einer so geringen Ausdehnung der Gase im Apparate verbunden, dafs dadurch die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nicht beeinträchtigt wurde. Bei der Analyse II fiel die Silberbestimmung etwas zu gering aus, weil etwas Silber im Verbrennungsrohre hängen blieb.

Hierin liegt wieder ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Glycoluril und dem Allantoïn, welches letztere unter gleichen Umständen ein krystallinisches farbloses Pulver liefert, Allantoïn, in welchem nur ein Atom Wasserstoff gegen ein Atom Silber ausgetauscht ist.

Glycolursäure.

Es war zunächst von Interesse, das Verhalten des Glycolurils zu starken Basen zu untersuchen. Im Vergleich zu der Allantursäure zeigt sich hier auch sogleich ein wesent-

licher Unterschied. Kocht man Allantoïn mit concentrirtem Barytwasser, so entsteht unter Entweichen von Ammoniak kohlensaurer und oxalsaurer Baryt, nebst einem in Wasser löslichen Salz, welches Baeyer*) als das Barytsalz der Hydantoïnsäure beschreibt. Das Glycoluril liefert unter gleichen Umständen nur kohlensauren Baryt und ein in Wasser lösliches Barytsalz unter Entweichen von Ammoniak. Um eine tiefer gehende Zersetzung zu vermeiden, gebrauchte ich die Vorsicht, das Erwärmen mit Barytwasser nur so lange fortzusetzen, als noch unzersetztes Glycoluril vorhanden war und nach dem Erkalten auskrystallisirte. Die Flüssigkeit wurde durch einen Kohlensäurestrom und nachheriges Aufkochen von überschüssigem Baryt befreit, von Ammoniak durch Abdampfen mit dem kohlensauren Baryt, Wiederauflösen und Filtriren. Die so erhaltene Lösung des Barytsalzes konnte auf jeden Grad der Concentration gebracht werden, ohne je zu krystallisiren. Der Syrup trocknet zuletzt zu einer amorphen Masse ein. Dieselbe stöfst beim Erhitzen auf einem Platinblech unter Aufblähung Dämpfe von ammoniakalischem und cyanartigem Geruche aus. Eine Probe mit schwefelsaurem Kupfer umgesetzt gab bei keinem Grade der Concentration nur eine Spur von Krystallen, sondern nur einen Syrup oder amorphe Masse. Glycolsäure, deren Kupfersalz leicht krystallisirt, scheint hier nicht entstanden zu sein. Um die Säure zu isoliren, wurde der Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt. Das Filtrat gab beim Abdampfen eine grofse Menge farbloser glasglänzender Krystalle von starkem, angenehm saurem Geschmacke. Bei 100 bis 110° C. getrocknet verloren sie nicht ganz 1 pC. Wasser. Die bei 110° C. getrocknete Substanz, mit chromsaurem Blei und Natronkalk verbrannt, ergab :

---

*) Diese Annalen CXXX, 168.

I. 0,1413 Grm. Substanz 0,0664 Wasser.

II. 0,2488 Grm. Substanz 0,1214 Wasser und 0,2853 Kohlensäure.

III. 0,1713 Grm. Substanz 0,2909 Platin.

Die Formel für diesen Körper, den ich Glycolursäure nennen will, ist $C_3H_6N_2O_3$ nach folgender Zusammenstellung :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C_3	30,50	—	31,27	—
H_6	5,08	5,22	5,42	—
N_2	23,73	—	—	24,02
O_3	40,69	—	—	—
	100,00.			

Stimmen auch diese Zahlen nicht ganz genau mit der Formel überein, so ist doch ihre Richtigkeit durch nachfolgende Beschreibung einiger glycolursauren Salze aufser allen Zweifel gesetzt.

Die Glycolursäure ist eine ziemlich starke Säure; sie treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus, sättigt die Alkalien vollständig und bildet mit ihnen nur eine Reihe von Salzen, neutrale. Mit den schweren Metallen, wie mit Blei, kann sie auch basische Salze bilden. Die freie Säure, sowie der gröfsere Theil ihrer Salze, ist in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich, leicht krystallisirbar und zwar wasserfrei.

Glycolursaures Kali $C_3H_5KN_2O_3$. — Kohlensaures Kali wird von der freien Säure vollständig zersetzt und neutralisirt. Aus der zum dünnen Syrup abgedampften Lösung scheiden sich ziemlich grofse Krystalle, rhombische Säulen, ab. Ueber Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet behalten sie ihren Glanz. Bei 100° C. verlieren sie nicht an Gewicht. Mit chromsaurem Blei verbrannt ergaben :

0,3966 Grm. Substanz 0,1463 Wasser und 0,3347 Kohlensäure, entsprechend 4,09 H und 23,01 C.

Die Formel $C_3H_5KN_2O_3$ verlangt 3,20 H und 23,06 C.

Das *Natronsalz*, durch Umsetzen des glycolursauren Baryts mit schwefelsaurem Natron erhalten, giebt beim Eindampfen eine weifse, breiartige Masse, und es gelang nicht, auf diesem Wege deutliche Krystalle zu erhalten. Bringt man aber über die wässerige Lösung vorsichtig Weingeist, so scheiden sich nach und nach lange, concentrisch gruppirte Nadeln ab.

Glycolursaures Ammoniak $\Theta_3H_9N_3\Theta_3$. — Glycolursäure wurde mit Ammoniak übersättigt. Beim Abdampfen wurde die Flüssigkeit sauer. Aus der concentrirten Lösung schieden sich Krystalle, denen des Kalisalzes ähnlich, ab. Dieselben haben eine neutrale Reaction auf Lackmus. Bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet hatten sie nach drei Tagen ihren Glanz vollkommen beibehalten und wurden so zur Elementaranalyse verwendet. Der übrige Theil, noch längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator gelassen, bekam eine matte, milchweifse Oberfläche und saure Reaction. Das Ammoniak geht demnach durch Eindampfen und Trocknen nach und nach fort. Beim Verbrennen gaben

0,3982 Grm. Substanz 0,2451 Wasser und 0,3888 Kohlensäure = 6,83 H und 26,62 Θ.

Formel $\Theta_3H_9N_3\Theta_3$ hat 6,66 H und 26,66 Θ.

Das *Barytsalz*, wie oben angegeben erhalten, lieferte, auch beim Abdampfen über Schwefelsäure im Vacuum, nie etwas Krystallinisches. Mit Weingeist scheidet der Syrup eine zähe farblose Masse ab. Das Kalksalz, durch Auflösen von Marmor in der Säure, was leicht unter Aufbrausen erfolgt, erhalten, verhält sich beim Eindampfen wie das Natronsalz. Neutrale Zink-, Eisenoxydul- und Eisenoxydlösungen bringen mit den Glycolursäuresalzen keine Veränderung hervor. Das oben erwähnte Kupfersalz giebt im concentrir-

ten Zustand, mit etwas Ammoniak versetzt, einen flockigen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes.

Bleioxydhydrat löst sich in Glycolursäure leicht auf zu einer schwach alkalischen Flüssigkeit, aus welcher ein Kohlensäurestrom überschüssiges Bleioxyd fällt. Die so erhaltene, durch Erwärmen von der Kohlensäure befreite und nun etwas sauer reagirende Lösung verhält sich zu Weingeist und beim Eindampfen wie das Barytsalz. Ammoniak fällt dicke weifse Flocken eines basischen Bleisalzes.

Quecksilberchlorid erzeugt mit Glycolursäuresalzen einen farblosen gallertigen Niederschlag, salpetersaures Quecksilberoxydul einen pulverigen, welcher in viel kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten sich in Form kleiner durchsichtiger Kügelchen ausscheidet, an denen man mit der Loupe keine Flächen, Ecken und Kanten wahrnimmt.

Glycolursaures Silber $\text{€}_3H_5AgN_2\Theta_3$. — Silberoxyd löst sich beim Erwärmen leicht in der verdünnten Lösung von Glycolursäure, bei einem Ueberschufs zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich feine perlmutterglänzende Blättchen und weifse, warzig angehäufte Krystalle abscheiden. Ist die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure angesäuert, oder versetzt man ein Glycolursäuresalz mit salpetersaurem Silber, so fallen, wenn die Flüssigkeiten nicht zu sehr verdünnt sind, beinahe sogleich die genannten Blättchen gleichförmig heraus. Dieses Verhalten der Silbersalze ist für die Glycolursäure sehr characteristisch. Auch dieses Salz giebt beim Trocknen bei 110° C. kein Wasser ab.

Im Sauerstoffstrome verbrannt lieferten :

I. 0,4057 Grm. Substanz 0,08335 Wasser, 0,232 Kohlensäure und 0,19535 Silber.

II. 0,1779 Grm. Substanz 0,1516 Platin.

Diefs führt zu der Formel $\text{€}_3H_5AgN_2\Theta_3$ nach der Vergleichung :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_3	15,55	15,59	—
H_5	2,22	2,28	—
Ag	48,00	48,18	—
N_2	12,44	—	12,10
O_3	22,79	—	—

Die Bildung des Glycolurils aus Allantoïn erklärt sich nach der einfachen Gleichung :

$$C_4H_6N_4O_3 - O = C_4H_6N_4O_2,$$

die der Glycolursäure aus Glycoluril nach der Gleichung :

$$C_4H_6N_4O_2 + 2\,H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CH_4N_2O,$$

d. h. das Glycoluril spaltet sich unter Aufnahme von zwei Molecülen Wasser in Glycolursäure und Harnstoff. Letzterer zerlegt sich mit dem überschüssigen Baryt in Kohlensäure und Ammoniak. — Das Glycoluril ist zwar sehr nahe mit dem Allantoïn verwandt, aber offenbar nicht ganz analog mit ihm in seiner Zusammensetzung, denn es nimmt zwei Atome Silber an Stelle zweier Atome Wasserstoff auf und braucht zu seiner Zerlegung in Harnstoff und Glycolursäure zwei Molecule Wasser, während das Allantoïn mit einem Molecul Wasser analoge Producte liefert. Diese Producte, die Allantursäure und Glycolursäure, stehen mit der Oxalursäure in einer Reihe. Die Allantursäure ist von beiden das Mittelglied, wie die Glyoxylsäure in der Mitte zwischen Oxal- und Glycolsäure steht.

Stellt man für letztere die Formeln auf :

C_2O_2HOHO,	C_2OHOHO,	C_2H_2OHOHO,
Oxalsäure	Glyoxylsäure	Glycolsäure,

so hat man für die Oxalursäurereihe folgende :

$\left.\begin{matrix}CO\\H_3\\C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix}$ Oxalursäure $\quad$ $\left.\begin{matrix}CO\\H_3\\C_2O\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix}$ Allantursäure $\quad$ $\left.\begin{matrix}CO\\H_3\\C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\O\end{matrix}$ Glycolursäure.

Geht man von der Bildung der zwei letzteren Säuren zu ihren Mutterstoffen zurück, d. h. verbindet man sie wieder mit Harnstoff und läfst Wasser austreten, so hat man $\left.\begin{matrix}CO\\H_3\\C_2O\\H_3\\CO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\N_2\end{matrix}$ für Allantoïn und $\left.\begin{matrix}CO\\H_3\\C_2H_2O\\H_3\\CO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\N_2\end{matrix}$ für den Körper, welcher dem Allantoïn analog wäre und welcher noch 1 Molecul Wasser mehr, als das Glycoluril hat. Für letzteres hat man $\left.\begin{matrix}CN\\H\\C_2H_2O\\H_3\\CO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N_2\end{matrix}$. Es ist möglich, dafs der dem Allantoïn analoge Körper existirt. Kocht man nämlich das Glycoluril mit sehr verdünnter Salzsäure, so verändert es sich, indem es äufserst feine, weiche und voluminöse Nadeln bildet, welche beim Trocknen eine papierartige Masse darstellen. Ich habe sie zwar nicht näher untersucht, jedoch beim Kochen mit Baryt glycolursauren Baryt daraus erhalten.

Es ist wahrscheinlich, dafs Baeyer's Hydantoïnsäure *) mit der hier beschriebenen Glycolursäure identisch ist, wiewohl er sie nicht krystallisirt erhielt.

---

*) Diese Annalen CXXX, 160.

Ueber die Einwirkung des Cyankaliums auf Chrysaminsäure;

von Dr. *C. Finckh.*

Die Einwirkung des Cyankaliums auf Nitrosäuren wurde zuerst von Hlasiwetz (diese Annalen CX, 289) an der Trinitrophenylsäure versucht.

Er erhielt daraus eine Säure, welche schön gefärbte Salze liefert und gleiche Zusammensetzung zeigt wie die aus der Harnsäure entstandene Purpursäure, wefshalb er sie mit Isopurpursäure bezeichnet.

Sie entsteht aus der Trinitrophenylsäure nach folgender Gleichung :

$$C_{12}H_3N_3O_{14} + 3\,C_2NH + 2\,HO = C_{16}H_5N_5O_{12} + C_2O_4 + NH_3.$$

Eine ähnliche oder vielleicht damit identische Säure erhielt Baeyer (Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1859, S. 458) bei derselben Einwirkung, in der er jedoch 2 Aeq. Wasser weniger berechnet.

Es war von Interesse, diese Reaction auch bei anderen Nitrosäuren, besonders bei Binitro- und Mononitrosäuren anzuwenden und wählte ich zu diesem Zwecke die Chrysaminsäure, welche gut krystallisirbare Verbindungen liefert und aus Aloë leicht rein zu erhalten ist.

Chrysaminsäure wurde ganz in denselben Verhältnissen mit einer wässerigen Lösung von Cyankalium zusammengebracht, wie sie Hlasiwetz für die Pikrinsäure angegeben hat. Trägt man 1 Theil Chrysaminsäure in eine auf etwa 60° erwärmte Lösung von 2 Th. Cyankalium in 12 bis 15 Th. Wasser ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und entwickelt Blausäure und Ammoniak. Nach mehrstündiger Digestion bildet sich ein undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher durch ein Filter getrennt, von der

anhängenden Mutterlauge möglichst durch Pressen befreit und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt wurde, was jedoch selten gut gelingt, wenn er nicht zuvor mehrere Male aus seiner noch fremde Stoffe enthaltenden Lösung mit kohlensaurem Kali ausgefällt wurde. Die Lösung dieses Kalisalzes zeigt hierin ein ganz analoges Verhalten, wie das isopurpursaure Kali, welches auch in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali nahezu unlöslich ist.

Eine geringe Menge des Kalisalzes in Wasser geworfen löst sich mit intensiv dunkelviolettrother Farbe auf.

Mit Natron, Kali und Ammoniak giebt die neue Säure in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche krystallisirt erhalten werden können; die meisten übrigen Metallverbindungen sind dunkelroth gefärbte krystallinische Niederschläge, welche zum Theil in reinem Wasser etwas löslich, meist jedoch vollkommen unlöslich sind.

Beim Erhitzen verpuffen sämmtliche Salze wie Schiefspulver.

Dampft man die violettrothe Lösung des Kalisalzes ein, so überzieht sie sich mit einer bronzefarbigen Haut und beim Erkalten scheiden sich nur schwierig gut ausgebildete Krystalle aus, meistens habe ich es als einen dunkeln krystallinischen Niederschlag erhalten. Nach dem Trocknen ist es eine rothbraune Masse, welche beim Reiben Metallglanz annimmt.

Die Analysen wurden mit dem bei 120° getrockneten Salze von mehreren Bereitungen ausgeführt.

0,703 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0,064 HO = 9,1 pC.

0,2918 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,036 HO und 0,4005 CO_2 = 1,37 pC. H und 37,43 pC. C.

0,4565 Grm. gaben 0,626 CO_2 = 37,34 pC. C und 0,053 HO = 1,28 pC. H.

0,545 lieferten 78 CC. N bei 21° und 737,6^{mm} = 15,5 N.

0,251 Grm. hinterliefsen mit reiner concentrirter SO_3 befeuchtet nach dem Glühen 0,075 SO_3KO = 13,4 pC. Kalium.

0,473 Grm. gaben 0,1415 SO_3KO = 13,55 pC. Kalium.

0,486 Grm. gaben 0,144 SO_3KO = 13,28 pC. Kalium.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{18}H_2KN_3O_{12}$:

	berechnet		gefunden		
C_{18}	108	37,63	37,43	—	37,34
H_2	2	0,70	1,3	—	1,2
K	39	13,59	13,4	13,55	13,28
N_3	42	14,63	—	15,5	—
O_{12}	96	33,45	—	—	—
	287	100,00			

3 HO entsprechen 8,6 pC. HO ; gef. 9,1 pC.

Ammoniaksalz. — Bringt man eine concentrirte wässerige Lösung des Kalisalzes mit Salmiak zusammen, so überzieht sich die Flüssigkeit sogleich mit einer bronzefarbenen Haut und es scheidet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der beim Umkrystallisiren dunkelgrüne Nadeln liefert.

In Wasser ist es schwieriger löslich als das Kalisalz und läfst sich wegen seiner Neigung zum Krystallisiren viel leichter rein erhalten. Von mäfsig starkem Weingeist wird es mit weinrother Farbe gelöst.

1,382 Grm. verloren bei 100° getrocknet 0,130 HO = 9,3 pC.

0,333 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,496 CO_2 und 0,077 HO = 40,62 pC. C und 2,5 pC. H.

0,368 Grm. gaben 69 CC. N bei 19° und 740^{mm} = 20,7 pC. N.

Die Formel $C_{18}H_6N_4O_{12}$

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	40,60	40,6
H_6	6	2,26	2,5
N_4	56	21,05	20,7
O_{12}	96	30,09	—
	266	100,00	
	3 HO = 9,2 pC.		9,3 pC.

Um zu sehen wie viel Stickstoff in anderer Form als NO_4 darin enthalten ist, wurde eine Quantität des Ammoniaksalzes mit Natronkalk verbrannt.

0,269 Grm. gaben 0,291 Platin = 0,0412 N = 15,34 pC. Drei Aequivalente Stickstoff würden 15,7 pC. N entsprechen.

Barytsalz. — Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine warme Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der ausgewaschene Niederschlag erscheint nach dem Trocknen als rothbraune Masse, welche beim Reiben Metallglanz annimmt und nur in reinem Wasser etwas löslich ist.

0,512 Grm. der bei 120° getrockneten Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,639 CO_2 und 0,070 HO = 34,03 pC. C und 1,5 pC. H.

0,482 Grm. gaben 56 CC. N bei 28° und 737,6^mm^ = 12,6 pC. N.

0,6025 Grm. gaben 0,217 SO_3BaO = 21,11 pC. Ba.

0,392 Grm. gaben 0,148 SO_3BaO = 22,2 pC. Ba.

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	34,18	34,03
H_2	2	0,63	1,5
Ba	68	21,52	21,1 u. 22,1
N_3	42	13,29	12,6
O_{12}	96	30,38	—
	316	100,00.	

Das *Kalksalz* wird auf ähnliche Weise wie das Barytsalz erhalten und zeigt ein demselben ganz analoges Verhalten. Versetzt man eine wässerige Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium, so entsteht ein dunkelgefärbter krystallinischer Niederschlag, der sich in reinem Wasser etwas löst.

1,710 Grm. über SO_3 getrocknete Substanz verloren bei 120° 0,148 HO = 8,6 pC. HO.

0,449 Grm. gaben 0,665 CO_2 und 0,045 HO = 40,39 pC. C und 1,02 pC. H.

0,249 Grm. gaben 0,068 SO_3CaO = 8,09 pC. Ca.

0,270 Grm. gaben 0,074 SO_3CaO = 8,00 pC. Ca.

Nach der Formel $C_{18}H_2CaN_3O_{12}$

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	40,30	40,39
H_2	2	0,75	1,0
Ca	20	7,46	8,09 u. 8,00
N_3	42	15,67	—
O_{12}	96	35,82	—
	268	100,00	

3 HO entsprechen 9,1 pC. 8,6 pC.

Silbersalz. — Beim Zusammenbringen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber in wässeriger Lösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der sich in viel kochendem Wasser löst und sich erst bei längerem Behandeln in warmer Lösung zersetzt. Beim Trocknen schrumpft er zu einer dunkelrothmessingglänzenden Masse zusammen, welche beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft.

0,605 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,681 CO_2 und 0,052 HO.

0,524 Grm. gaben 59 CC. N bei 18° und 737,6^{mm} = 12,5 pC. N.

0,460 Grm. gaben 0,193 AgCl = 31,2 pC. Ag.

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	30,34	30,69
H_2	2	0,56	0,96
Ag	108	30,34	31,2
N_3	42	11,80	12,5
O_{12}	96	20,96	—
	356	100,00.	

Bleisalz. — Beim Fällen einer Lösung des Kalisalzes mit Bleizuckerlösung entsteht ein voluminöser rother, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen ein metallisches Aussehen annimmt.

In diesen Salzen mufs eine Säure von der Formel $C_{18}H_3N_3O_{12}$ angenommen werden; um dieselbe in reinem Zustande zu erhalten, versetzt man eine Lösung des Kali- oder

Ammoniaksalzes mit sehr verdünnter Salpetersäure; der entstandene Niederschlag zeigt nach dem Trocknen Metallglanz, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol. Eine Probe auf dem Platinblech erhitzt verpuffte ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

0,949 Grm. Substanz verloren bei 120° 0,082 HO = 8,6 pC. HO.

0,177 Grm. gaben 0,2815 CO_2 und 0,038 HO.

0,399 Grm. gaben 63 CC. N bei 20° und 742^{mm}.

Resultate, welche mit der für die Säure angenommenen Formel ziemlich übereinstimmen.

	berechnet		gefunden
C_{18}	108	43,37	43,37
H_8	3	1,20	2,3
N_3	42	16,87	17,29
O_{12}	96	38,56	—
	249	100,00.	
3 HO = 9,7 pC.			8,6 pC.

Weitere Versuche über die Darstellung der Säure wurden aus Mangel an Material nicht angestellt; es scheint jedoch unzweifelhaft zu sein, dafs sich diese Säure in reinem Zustande erhalten läfst.

Ob die Säure ein- oder zweibasisch ist, mufs unentschieden bleiben; die beschriebenen Salze scheinen mehr für eine einbasische Säure zu sprechen. Betrachtet man sie als der Harnpurpursäure analog, so wären die untersuchten Salze saure Salze; hierfür würde der meist zu hoch gefundene Wasserstoff sprechen und man könnte annehmen, das letzte Aequivalent Wasser liefse sich nur bei sehr hoher Temperatur vollständig austreiben.

Ein Versuch, diese Säure aus chrysaminsaurem Kali und Cyankalium darzustellen, blieb erfolglos; die Chrysaminsäure wird unter diesen Umständen nur langsam und immer unvollständig zersetzt.

Wegen ihrer Entstehung aus Chrysaminsäure und Cyankalium habe ich die Säure *Chrysocyaminsäure* genannt, ihre Bildung erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_2N_2O_{12}}_{\text{Crysaminsäure}} + 3\,C_2NH + 4\,HO = \underbrace{C_{18}H_3N_3O_{12}}_{\text{Chrysocyaminsäure}} + 2\,NH_3 + C_2O_4.$$

Neben der Chrysocyaminsäure entstehen noch andere Producte in geringer Menge, welche in die braune Mutterlauge des Kalisalzes neben Cyankalium übergehen, aber nicht näher untersucht wurden.

Betrachtet man die Chrysaminsäure als eine Dinitrosäure, so würden bei der Einwirkung des Cyankaliums auf Bi- und Trinitrosäuren vier At. Kohlenstoff und ein bis zwei At. Stickstoff und Wasserstoff von den in Wirkung gesetzten drei Cyanwasserstoffäquivalenten aufgenommen, und bei Mononitrosäuren könnte unter diesen Umständen keine Stickstoffaufnahme stattfinden.

Um dieses zu prüfen habe ich einen Versuch mit der Nitrobenzoësäure gemacht, welcher meiner Vermuthung vollkommen entsprach.

Einwirkung des Cyankaliums auf Nitrobenzoësäure. — Bringt man in eine erwärmte wässerige Lösung von Cyankalium eine kochend gesättigte von Nitrobenzoësäure in den oben angegebenen Verhältnissen zusammen, so ist keine sichtliche Einwirkung zu bemerken.

Nach mehrstündiger Digestion wurde die Flüssigkeit im Vacuum eingedampft, wobei das Ganze zu einer seifenartigen Masse erstarrte, welche durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der anhängenden cyankaliumhaltigen Mutterlauge befreit, in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum in der Wärme zersetzt wurde.

Aus dem Filtrate schieden sich gelbliche Krystalle eines Barytsalzes aus, welche bei 100° getrocknet einen Barytgehalt von 29,8 pC. zeigten.

Der bei 100° getrocknete nitrobenzoësaure Baryt enthält nach den von Königs im hiesigen chemischen Laboratorium angestellten Versuchen noch 1 Aeq. HO, so dafs der Formel $C_{14}H_4BaNO_8 + HO$ ein Barytgehalt von 29,3 pC. entsprechen würde.

Es ist also ganz unveränderte Nitrobenzoësäure geblieben und zeigte auch alle übrigen Eigenschaften derselben.

Ueber die Aloëtinsäure;

von *Demselben.*

Die Aloëtinsäure ist zuerst von Scheele und Braconnot dargestellt und als „künstliches Aloëbitter" beschrieben worden. Später haben sich Schunck (diese Annalen XXXIX, 1 u. LXV, 234) und Mulder (daselbst LXXII, 286) damit beschäftigt und zwei verschiedene Formeln für sie aufgestellt. Schunck gab ihr die Formel $C_{16}H_4N_2O_{13}$, Mulder $C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$.

Mit der bei der Bereitung der Chrysaminsäure als Nebenproduct erhaltenen Aloëtinsäure stellte ich beifolgende Versuche an, in der Absicht, darüber Aufklärung zu erhalten, ob dieselbe ein Gemenge ist oder nicht, und welche Formel als die richtige angenommen werden mufs?

Bei der Oxydation der Aloë mit Salpetersäure wurde ganz nach der von Schunck angegebenen Weise verfahren. 1 Th. Capaloë und 8 Th. Salpetersäure wurden in der Kälte in einer geräumigen, mit Vorlage versehenen Retorte ge-

mischt; nachdem die erste Einwirkung vorüber war, wurde die Salpetersäure gröfstentheils abdestillirt, durch 4 Th. concentrirte Säure wieder ersetzt und gekocht, bis sich ein starker grünlichgelber Niederschlag in der Retorte gebildet hatte, welcher nach Zusatz von Wasser durch das Filter getrennt und ausgewaschen wurde. Er bestand aus einem Gemenge von Chrysaminsäure, Aloëtinsäure nnd kleinen Quantitäten von Pikrinsäure, während im salpetersauren Filtrate Oxalsäure, Pikrinsäure nebst etwas Aloëtinsäure enthalten waren.

Zur Trennung der Aloëtinsäure und Chrysaminsäure vermischt man das Gemenge der beiden Säuren mit essigsaurem Kali und digerirt im Wasserbade, bis die ausgeschiedene Essigsäure verdunstet ist.

Die Trennung mit kohlensaurem oder caustischem Kali zu machen ist nicht rathsam, indem hierdurch beim Digeriren in der Wärme sowohl die Aloëtinsäure, als auch die Chrysaminsäure zersetzt werden.

Mulders Aloëresinsäure ist wahrscheinlich ein solches Zersetzungsproduct. — Die gebildeten Kalisalze werden durch Waschen mit kaltem Wasser getrennt, worin das aloëtinsaure Kali leichter löslich ist. Das Gemenge von chrysaminsaurem und pikrinsaurem Kali löst man in viel kochendem Wasser, woraus sich das chrysaminsaure Kali fast vollständig abscheidet. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen nur pikrinsaures Kali in dunkelrothen Nadeln, welche nach dem Trocknen im auffallenden Licht stahlblau erscheinen, und äufserlich ganz verschieden sind von dem aus der salpetersauren Mutterlauge erhaltenen pikrinsauren Kali.

Zur weiteren Reinigung der Aloëtinsäure versetzt man die Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Baryt und dampft im Wasserbade ein. Beim Erkalten krystallisirt der aloëtinsaure Baryt in warzigen Krystallkrusten, die mit kaltem Wasser abgewaschen werden.

Die Lösung des Barytsalzes in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure versetzt liefert die reine Aloëtinsäure als sattgelbes amorphes Pulver, welches bei 120° unter Abgabe von 1 Aeq. HO sich bräunt.

Aus heifser wässeriger Lösung des Kali- oder Barytsalzes abgeschieden, erscheint sie als braune amorphe Masse.

In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, mehr in kochendem mit purpurrother Farbe, welche auf Zusatz von Säuren in Gelb übergeht und beim Neutralisiren mit Basen wieder roth wird.

In Weingeist löst sie sich leicht mit rother Farbe. Ihr Geschmack ist stark bitter und kratzend. Auf Platinblech erhitzt verpufft sie.

Die Aloëtinsäure ist eine ziemlich starke Säure und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen aus; mit den Alkalien und Erdalkalien bildet sie in Wasser mit Purpurfarbe lösliche Salze; schwer- und zum Theil unlöslich sind die Verbindungen mit schweren Metallen.

Zur Analyse wurde Aloëtinsäure von verschiedenen Bereitungen verwendet.

0,850 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Säure verloren bei 130° längere Zeit gehalten 0,036 HO = 4,23 pC. HO.

I. 0,372 Grm. mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt gaben 0,593 CO_2 und 0,046 HO.

II. 0,361 Grm. gaben 0,576 CO_2 und 0,047 HO.

III. 0,330 Grm. gaben 0,523 CO_2 und 0,043 HO.

IV. 0,494 Grm. gaben 63 CC. feuchten Stickstoff bei 23° und 735,4^{mm}.

Hieraus berechnet sich die Formel

			gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14}	84	43,3	43,4	43,5	43,22	—
H_2	2	1,1	1,3	1,4	1,4	—
N_2	28	14,4	—	—	—	13,8
O_{10}	80	41,2	—	—	—	—
	194	100,0.				
1 HO	9	4,4	gef. 4,23 pC.			

Das *Kali-* und *Natron*salz der Aloëtinsäure sind in Wasser leichtlösliche Verbindungen, welche schwierig krystallisirt erhalten werden können und nicht näher untersucht wurden.

Das *Baryt*salz kann auf die oben angegebene Weise leichter rein dargestellt werden. Löst sich weniger leicht als das Kalisalz in kaltem Wasser.

Auf Platinblech erhitzt verpufft es schwach, unter Zurücklassung einer porösen Kohle.

Bei 120⁰ getrocknet gaben :

0,343 Grm. 0,156 SO_3BaO = 26,1 pC. Ba.

0,376 Grm. 0,165 SO_3BaO = 25,7 pC. Ba.

Die Formel $C_{14}HBaN_2O_{10}$ verlangt 26,05 pC. Ba.

Silbersalz. — Beim Zusammenbringen von aloëtinsaurem Baryt mit salpetersaurem Silber in wässeriger Lösung entsteht ein in Wasser unlöslicher Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen erscheint es als schwarzrothes Pulver, welches beim Erhitzen explodirt.

0,614 Grm. gaben 0,288 Chlorsilber = 35,42 pC. Ag.

0,502 Grm. gaben 0,234 AgCl = 35,2 pC. Ag.

Nach der Formel $C_{14}HAgN_2O_{10}$ werden 35,8 pC. Ag erfordert.

Nach diesen Versuchen mufs die Formel $C_{14}H_2N_2O_{10}$ für die Aloëtinsäure angenommen werden und würde sie sich von der Chrysaminsäure durch ein Minus von zwei O unterscheiden.

$C_{14}H_2N_2O_{10}$ Aloëtinsäure.

$C_{14}H_2N_2O_{12}$ Chrysaminsäure.

Wird Aloëtinsäure mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so werden 2 Aeq. Sauerstoff aufgenommen und Chrysaminsäure gebildet, welche bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure Pikrinsäure liefert nach folgender Gleichung :

$$C_{14}H_2N_2O_{12} + NO_5HO = C_{12}H_3N_3O_{14} + C_2O_4.$$

Oxalsäure konnte hierbei nicht nachgewiesen werden, vielleicht wurde sie aber durch die Salpetersäure zerstört.

Einwirkung von Schwefelalkalimetallen auf Aloëtinsäure. — Trägt man in eine concentrirte Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Schwefelammonium, welche einen

Ueberschufs von Alkali enthält, Aloëtinsäure ein, so färbt sich die Flüssigkeit violettblau, und nach mehrstündiger Digestion wird der entstandene gelatinöse Niederschlag durch das Filter getrennt und mit kaltem Wasser abgewaschen. Löst man den noch feuchten Niederschlag in kochendem Wasser auf und versetzt die Lösung mit Essigsäure, so erhält man einen amorphen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen als dunkelblaue Masse erscheint, ganz wie Indig Kupferfarbe zeigt, sich in reinem Wasser fast gar nicht, leicht aber in Soda- oder caustischem Natron-haltigem mit blauer Farbe löst und beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand lebhaft verglimmt.

0,258 Grm. bei 120° getrockneter Substanz mit Schwefelammonium dargestellt gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,499 CO_2 = 52,74 pC. C und 0,070 HO = 3,01 pC. H.

0,431 Grm. des mit Schwefelkalium erhaltenen Körpers lieferten nach dem Trocknen und Verbrennen mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali 0,828 CO_2 = 52,39 pC. C und 0,112 HO = 2,88 pC. H.

0,2825 Grm. derselben Substanz gaben 22 CC. N bei 21° und $0{,}733{,}1^{mm}$ = 9,7 pC. N.

Obgleich die Formel des blauen Products hierdurch noch nicht festgestellt ist, so scheint mir doch folgende wahrscheinlich zu sein :

	berechnet		gefunden	
C_{28}	168	53,2	52,7	52,4
H_8	8	2,5	3,0	2,9
N_2	28	8,9	9,7	—
O_{14}	112	35,4	—	—
	316	100,0.		

Diese Formel leitet sich von der Aloëtinsäure durch Austreten von Stickstoff und Sauerstoff und Eintreten von Wasserstoff ab.

$$2\,(C_{14}H_2N_2O_{10}) + 4\,H = \underset{\text{blauer Körper.}}{C_{28}H_8N_2O_{14}} + N_2O_6$$

Der Stickstoff ist jedenfalls durch weitergehende Reduction als Ammoniak abgeschieden worden.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Aloë;

von *Demselben.*

Bei der Einwirkung von Chlor auf Aloë wurden von Robiquet (diese Annalen LX, 295), je nachdem er das Chlor auf wässerige oder alkoholische Lösung von Aloë einwirken liefs, zwei verschiedene Producte erhalten, die er mit Chloraloïl $C_{13}ClO_5$ und Chloralis $C_{10}H_4ClO$ bezeichnet und beschreibt.

Wegen der grofsen Aehnlichkeiten dieser Producte in ihren Eigenschaften unter sich und mit dem Chloranil vermuthete ich, es möchte bei der Einwirkung des Chlors auf Aloë ein und dasselbe Product, Chloranil, entstehen, und wiederholte defshalb die Versuche Robiquet's in ganz derselben Weise.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Capaloë oder des durch Chlor in wässerigem Aloëauszug entstandenen Harzes mit Chlor, so verläuft der Procefs auf ganz dieselbe Weise, wie es Robiquet beschreibt.

Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, wovon die obere Producte der Einwirkung von Chlor auf Alkohol enthält, während die untere aus einem orangegelben halbflüssigen Harze besteht, welches sich in kaltem Weingeist mit rothbrauner Farbe löst, unter Abscheidung von gelblich-weifsen Krystallblättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist alle Eigenschaften des Chloranils zeigen, so dafs mir eine Elementaranalyse vollkommen überflüssig erschien und nur eine Chlorbestimmung gemacht wurde.

0,669 Grm. Substanz lieferten 1,566 AgCl, entsprechend 57,8 pC. Chlor.

Die Formel des Chloranils $C_{12}Cl_4O_4$ verlangt 57,6 pC. Chlor.

Läfst man Chlorgas durch einen mäfsig concentrirten wässerigen Auszug von Capaloë gehen, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Flocken aus, während die Flüssigkeit eine grünlichgelbe Farbe angenommen hat. Unterbricht man jetzt den Chlorstrom, filtrirt und wascht den gelblichen Filterrückstand mit wasserhaltigem Weingeist aus, so erhält man in sehr geringer Menge einen Körper, der mit dem von Robiquet auf ähnliche Weise erhaltenen Product vollkommen übereinstimmt.

Es sind seideglänzende gelblichweifse Blättchen, welche alle Eigenschaften des Chloranils zeigen, sich in der Wärme vollständig verflüchtigen und in Alkalien mit rother Färbung unter Abscheidung von chloranilsaurem Salze löslich sind.

Eine Chlorbestimmung dieses Körpers, welcher leider nicht umkrystallisirt wurde, ergab 55,6 pC. Chlor, anstatt 57,6 pC., wie die Formel des Chloranils verlangt.

Bei weiterer Einwirkung auf das Filtrat schieden sich feste harzige Massen ab; die überstehende Flüssigkeit war farblos und enthielt nur Salzsäure.

In reichlicher Menge wird das Chloranil aus Aloë erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von Aloë mit Salzsäure versetzt und allmälig gepulvertes chlorsaures Kali einträgt.

Vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Strecker in Tübingen ausgeführt.

Chemische Untersuchungen einiger Flechtenstoffe;

von Dr. *Hermann Lamparter* *).

Zu nachstehender Arbeit dienten zwei verschiedene Sorten der sonst zur Bereitung von Orseille angewandten Valparaiso-Flechte.

Die erste dieser Sorten, von der jedoch nur wenige Pfunde erhalten werden konnten, bestand aus kleinen, sehr schmalen Exemplaren, worunter sich viele dünne Zweigreste mit langen spitzen Dornen fanden, auf denen die Flechte, meist in der Achsel der Dornen sitzend, angewachsen war.

Herr Prof. v. Mohl bezeichnete diese Sorte als eine verkümmerte Art von Roccella fuciformis.

Die zweite Sorte, gleichfalls Roccella fuciformis, bildete gröfsere, vollkommener ausgebildete Exemplare; Zweigreste fanden sich hier nicht, sondern nur hier und da kleine Rindenstückchen, die ihrer Form nach zu schliefsen jedenfalls von gröfseren Bäumen abstammen. Im Uebrigen war sonst kaum ein Unterschied der beiden Sorten äufserlich bemerkbar.

Herr Menschutkin aus Petersburg, der zuerst in dem Laboratorium des Herrn Prof. Strecker einige Untersuchungen mit der Flechte Nr. I angestellt, hatte gefunden, dafs das daraus dargestellte Chromogen, obgleich in seinen äufseren Eigenschaften und sonstigem Verhalten dem gewöhnlich aus diesen Flechtenarten erhaltenen Erythrin ganz ähnlich, doch eine andere chemische Zusammensetzung habe. Durch Behandlung mit Alkohol erhielt er daraus neben Orsellinsäureäther einen neuen Körper, der wiederum in seiner chemischen Zusammensetzung von dem sonst bei dieser Be-

*) Auszug aus dessen Inauguraldissertation, Tübingen 1864.

handlung erhaltenen Pikroerythrin verschieden war. Er fand dann noch ferner, dafs dieser letztere Körper sich bei weiterer Behandlung, ähnlich wie das gewöhnliche Pikroerithrin, in zwei weitere Körper spalten lasse, wovon der eine, dem Orcin ähnlich, in Aether löslich, der andere darin unlöslich ist.

Herr Menschutkin konnte indessen seine Untersuchungen in Folge seiner Abreise nicht weiter fortsetzen, worauf ich denn seine Arbeit aufgenommen und weiter fortgeführt habe.

Im Nachfolgenden sollen nun die Versuche, soweit ich dieselben angestellt habe, näher beschrieben werden.

Ich befolgte im Wesentlichen das Verfahren, welches Stenhouse *) bei seinen Untersuchungen der Flechten anwandte.

Die Flechte wurde mit dünner Kalkmilch übergossen und damit circa eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, die Flüssigkeit hierauf abfiltrirt und geprefst. Der Rückstand wurde von Neuem auf dieselbe Weise mit Kalkmilch behandelt. Aus den filtrirten, beinahe farblosen Kalkauszügen schied sich alsdann auf Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction ein weifser gallertartiger Niederschlag in reichem Mafse ab, der sich jedoch nur unvollständig auswaschen liefs.

In Bezug auf die Behandlung der Flechte mit Kalkmilch ist zu bemerken, dafs jede Anwendung von Wärme am Besten vermieden wird, und dafs sämmtliche Operationen möglichst beschleunigt werden müssen. Als ich bei einem der angestellten Versuche Wasser von circa 50 bis 60° anwandte und die Flechte mehrere Stunden mit dem Kalk stehen liefs, erhielt ich auf Zusatz von Säure nicht die geringste Spur eines

*) Diese Annalen LXVIII, 72.

Niederschlags. — Was die Behandlung des Filtrats mit Salzsäure betrifft, so ist dieselbe nicht sehr zu empfehlen, da wie erwähnt der Niederschlag sehr gelatinös wird und nicht leicht von anhängendem Chlorcalcium befreit werden kann. Hesse *) schlägt vor, um ein reines Product zu erhalten, den Kalkauszug mit Kohlensäure zu behandeln.

Ich fand indessen, dafs wenn man etwas gröfsere Quantitäten in Arbeit hat, das Einleiten von Kohlensäure aufserordentlich lange andauern mufs, indem sich nämlich hierbei in dem eigenthümlich gallertartigen Niederschlag Kanäle bilden, durch welche das Kohlensäuregas wirkungslos entweicht.

Ich fand, dafs man am Besten verdünnte Schwefelsäure anwendet; der Niederschlag wird hierbei sehr schön weifs, und ist durch den zugleich mit niederfallenden Gyps etwas compacter und viel weniger gallertartig; er läfst sich leichter auswaschen und kann in einer Presse zwischen Tüchern vollständig ausgeprefst werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn dann frei von beigemengtem Gyps. — Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag bildet nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist weifse, undeutlich krystallinische, kugelige Massen, die sich leicht in Alkohol lösen und auf Zusatz von Wasser wieder daraus gefällt werden. Den Schmelzpunkt dieses Körpers fand ich bei 115 bis 116°, wobei zugleich eine heftige Entwickelung von Kohlensäure stattfand. Gewöhnliches Erythrin schmilzt nach Hesse bei 137° und entwickelt erst über 200° erhitzt Kohlensäure. Im Uebrigen verhält er sich indessen ganz wie gewöhnliches Erythrin, und möchte ich für diesen Körper die Benennung *Beta-Erythrin* in Vorschlag bringen.

---

*) Diese Annalen CXVII, 305.

Die im Sauerstoffstrom ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Resultate *).

I. 0,2428 Grm. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,507 CO_2 und 0,1275 HO.

II. 0,328 Grm. Substanz gaben 0,6847 CO_2 und 0,1665 HO.

	Berechnet		Versuch I.	Versuch II.	Menschutkin	
C_{42}	252	57,80	57,06	56,9	57,17	57,26
H_{24}	24	5,50	5,85	5,6	5,78	5,64
O_{20}	160	36,70	—	—	—	—
	436	100,00.				

0,778 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,036 HO.

$C_{42}H_{24}O_{20}$ + 2 HO		Versuch	Menschutkin fand
2 HO	3,96	4,60	4,51.

Diese Verbindung wäre somit nach der Formel $C_{42}H_{24}O_{20}$ + 2 HO zusammengesetzt; sie unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Erythrin um C_2H_2, für welches ich aus weiter unten angeführten Gründen die Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ als die wahrscheinlichere beibehalte.

Zersetzung des Beta-Erythrins.

Wird Beta-Erythrin längere Zeit mit starkem Weingeist gekocht, so erhält man nach dem Abdestilliren des Alkohols einen syrupartigen Rückstand, der beim Erkalten vollständig erstarrt. Kochendes Wasser löst die Masse völlig auf, und beim Erkalten scheiden sich farblose silberglänzende Blättchen ab, die sich durch die Analyse als *Orsellinsäureäther* $C_{20}H_{12}O_8$ ergaben.

*) Wahrscheinlich hält diese Substanz bei 100° noch 1 Aeq. Wasser zurück, so daſs ihre Zusammensetzung der Formel $C_{42}H_{24}O_{20}$ + aq. entspricht, welche in 100 Theilen verlangt 56,6 pC. Kohlenstoff und 5,6 pC. Wasserstoff.

Wird die von dem Orsellinsäureäther getrennte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz verdampft, so scheiden sich in der Kälte concentrisch gruppirte nadelförmige Krystalle ab.

Diese Krystalle hat Menschutkin analysirt und ihre Zusammensetzung nach der Formel $C_{26}H_{16}O_{12}$ gefunden.

	Berechnet		Gefunden		
C_{26}	156	58,20	58,55	58,26	58,07
H_{16}	16	5,97	6,25	6,68	6,09
O_{12}	96	35,83	—	—	—
		100,00.			

Dieser Körper, den ich *Beta-Pikroerythrin* nenne, unterscheidet sich somit von dem gewöhnlichen *Pikroerythrin* durch einen Mehrgehalt von C_2H_2 und einen Mindergehalt von 2 HO.

$$\underset{\text{Pikroerythrin}}{C_{24}H_{16}O_{14}} + C_2H_2 - 2\,HO = \underset{\text{Beta-Pikroerythrin.}}{C_{26}H_{16}O_{12}}$$

Die Zersetzung des Beta-Erythrins durch Alkohol läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Beta-Erythrin}}{C_{42}H_{24}O_{20}} + C_4H_6O_2 = \underset{\text{Orsellinsäure-äther}}{C_{20}H_{12}O_8} + \underset{\text{Beta-Pikro-erythrin.}}{C_{26}H_{16}O_{12}} + 2\,HO$$

Durch Kochen mit Wasser tritt dieselbe Zersetzung ein, nur scheidet sich statt des Orsellinsäureäthers die Orsellinsäure krystallinisch ab.

$$C_{42}H_{24}O_{20} = C_{16}H_8O_8 + C_{26}H_{16}O_{12}.$$

Beta-Pikroerythrin löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nur ganz wenig in Aether; es hat eine schwach saure Reaction und giebt mit Chlorkalk eine rothe Färbung. In ammoniakalischer Lösung bewirkt Bleiessig einen weifsen, salpetersaures Silberoxyd einen röthlichen Niederschlag, welch letzterer beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet.

Wird Beta-Pikroerythrin mit Barytwasser gekocht, so bildet sich sogleich eine reichliche Menge kohlensauren Baryts; hat das Kochen mit überschüssigem Baryt einige Zeit gedauert,

so wird von dem kohlensauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat hierauf zur Ausfällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt, und die Flüssigkeit alsdann im Wasserbad zur Syrupconsistenz eingedampft. Wird dieser Rückstand mit Aether behandelt, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbgefärbte dickflüssige Masse, die beim Erhitzen sich beinahe vollständig verflüchtigt. Bei vorsichtigem und langsamem Erhitzen erhält man ein Sublimat von sehr schönen weifsen Nadeln. In einer Retorte erhitzt, destillirt eine farblose syrupartige Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel des *Betaorcins*.

	Berechnet		Versuch		
C_{16}	96	69,57	69,50	69,65	69,52
H_{10}	10	7,25	7,22	7,38	7,70
O_4	32	23,18	—	—	—
	138	100,00.			

Betaorcin ist leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether; einer wässerigen Lösung entzieht Aether alles Betaorcin. Es verflüchtigt sich theilweise schon unter 100°. Stenhouse *), der zuerst Betaorcin aus Usninsäure darstellte, fand beim Trocknen des durch Krystallisation erhaltenen Betaorcins bei 100° einen Verlust von 30 pC. und mehr, und gab an, dafs hierbei neben Orcin auch Wasser verdampfe. Strecker **) berechnete, auf die Angaben von Stenhouse gestützt, für Betaorcin die Formel $C_{34}H_{18}O_6 + 3HO$, wodurch er die Bildung aus Usninsäure zu erklären suchte.

Diese Analysen stimmen aber zugleich auch mit den oben angeführten Analysen von destillirtem Betaorcin ganz nahe überein, und mufs daher angenommen werden, dafs Betaorcin wasserfrei krystallisirt.

---

*) Diese Annalen LXVIII, 104.

**) Daselbst LXVIII, 114.

Betaorcin verhält sich gegen Salpetersäure, gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure und gegen Brom ganz wie gewöhnliches Orcin; mit Ammoniak übergossen und der Luft ausgesetzt fand ich im Gegensatz von Stenhouse, dafs bei reinem und farblosem Betaorcin nur langsam eine rothe Färbung eintrat, die selbst nach einigen Tagen nur wenig zunahm; beim Verdunsten zur Trockne hinterblieb ein schmutzig braunrothes Pulver.

Wird dagegen unreines Betaorcin auf dieselbe Weise behandelt, so erhält man fast augenblicklich eine schön blutrothe Färbung, die wohl von beigemengten harzigen Bestandtheilen herrührt. Mit Eisenchlorid erhielt ich einen fast schwarzen Niederschlag, der beim Vermischen mit Wasser violett erschien, während nach den Angaben von Schunck gewöhnliches Orcin mit Fe_2Cl_3 einen dunkelrothen Niederschlag giebt.

Die kleine Menge des erhaltenen reinen Betaorcins gestattete mir nicht, weitere Untersuchungen damit anzustellen.

Die durch Behandlung mit Aether von Betaorcin befreite syrupartige Flüssigkeit (siehe S. 248) schied nach kurzer Zeit harte Krystallkörnchen ab, die durch wiederholtes Krystallisiren und Behandeln mit Thierkohle leicht rein erhalten wurden. Dieser Körper war schon äufserlich durch seine Krystallform und sonstigen Eigenschaften leicht als *Erythroglucin* zu erkennen. Die Analyse bestätigte diefs noch vollständig.

	Berechnet		Versuch
C_8	48	39,34	39,15
H_{10}	10	8,20	8,24
O_8	64	52,46	—
	122	100,00.	

Flechte Nr. 2.

Nachdem ich die eben aufgeführten Resultate festgestellt hatte, beabsichtigte ich, die zugleich damit beschriebenen neuen Körper noch weiter zu untersuchen, namentlich das Betaorcin, über welches noch nähere Untersuchungen fehlen. Leider konnte ich jedoch nicht mehr dieselbe Flechtensorte erhalten, indem das aus der neuen Sendung dargestellte Chromogen sich wie gewöhnliches Erythrin verhielt, insofern die Zersetzungsproducte aus Orcin und Pikroerythrin bestanden, was aus den Analysen und Eigenschaften deutlich hervorging.

Ich beschreibe nun im Nachfolgenden einige Versuche, die ich zur Feststellung des Moleculs von Erythrin angestellt habe, nebst einigen Verbindungen desselben mit Blei; ferner eine neue Verbindung von Orcin mit Brom; eine neue Säure aus Erythroglucin, sowie dessen Verhalten gegen Essigsäure.

Zur Darstellung der einzelnen Stoffe befolgte ich genau das Verfahren, wie ich es bei der Flechte Nr. 1 angegeben.

Versuche zur Feststellung des Moleculs von Erythrin.

Ueber die chemische Formel des Erythrins war man längere Zeit ganz im Unklaren, indem die verschiedenen hierfür aufgestellten Formeln rein empirische waren; so nahm z. B. Schunck die Formel $C_{34}H_{19}O_{15}$ an; Stenhouse berechnete sie aus seinen Analysen zu $C_{20}H_{11}O_{10}$; Gerhardt stellte die Formel $C_{30}H_{16}O_{16}$ auf.

Strecker*), der die Arbeiten von Stenhouse einer näheren Betrachtung unterzog, stellte zuerst zwei Formeln auf, die beide gleich gut von den Zersetzungen des Erythrins Rechenschaft geben und dabei mit den ausgeführten Analysen

*) Diese Annalen LXVIII, 108.

eben so gleich übereinstimmen. Die eine dieser Formeln, $C_{40}H_{22}O_{20}$, welche Strecker zugleich als die wahrscheinlichere bezeichnet, erklärt die Zersetzungen, wie ich sie weiter oben aufgeführt habe.

Die andere Formel, $C_{56}H_{30}O_{28}$, würde die Zersetzung des Erythrins nach folgender Gleichung erklären :

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_{56}H_{30}O_{28}} + 2\,HO = \underset{\text{Orsellinsäure}}{2\,(C_{16}H_8O_8)} + \underset{\text{Pikroerythrin.}}{C_{24}H_{16}O_{14}}$$

Versuche, das Atomgewicht zu bestimmen, hatten kein entscheidendes Resultat ergeben, da keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnten.

So sagt Stenhouse *), er habe sich wiederholt vergebens bemüht, ein Bleisalz von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Schunck untersuchte eine Bleiverbindung, in welcher er 59,14 pC. PbO fand, ohne daraus eine bestimmte Formel ableiten zu können. Hesse **) beschreibt ein Bleisalz, das er durch Vermischen einer Lösung von Magnesia-Erythrin mit neutralem essigsaurem Bleioxyd als weifsen amorphen Niederschlag erhielt, der sich aber beim Trocknen roth färbte. Die von ihm ausgeführte Bleibestimmung dieser Verbindung führte ihn zu der Formel $C_{56}H_{26}Pb_4O_{28} + 4\,HO$, was mit dem von ihm angestellten Versuch gut übereinstimmen würde.

Wie ich weiter unten zeigen werde, läfst sich das von Hesse gefundene Resultat, obgleich allerdings etwas weniger gut, auch der Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ anpassen; und glaube ich nicht, dafs die alleinige Bleibestimmung einer einzigen an sich unbeständigen Verbindung für die Feststellung des Moleculs mafsgebend sein kann. Zudem hat Hesse seine Bleiverbindungen nur bei 100° getrocknet, während ich bei zwei

*) Diese Annalen LXVII, 73.

**) Daselbst CXVIII, 307.

Versuchen fand, dafs bei dieser Temperatur nur unvollständig alles Wasser sich entfernen läfst. Einen weiteren Grund, warum Hesse die sonst allgemein angenommene Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ verwarf, konnte ich bei seiner Untersuchung über Erythrin nicht finden. Seine von ihm ausgeführte Analyse stimmt wenigstens mindestens eben so gut mit der Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$.

	Berechnet	Hesse fand		Berechnet
C_{40}	56,87	56,9	C_{56}	56,95
H_{22}	5,21	5,4	H_{30}	5,08
O_{20}	37,92	—	O_{28}	37,97
	100,00			100,00.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Bleiverbindungen erhielt ich durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Bleiessig zu einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Erythrin; hierbei wurde ein weifser amorpher Niederschlag erhalten, der sich leicht zu Boden setzte. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit starkem Weingeist vollständig ausgewaschen. Das Filtrat gab auf Zusatz von Wasser noch einen reichlichen Niederschlag einer bleiärmeren Verbindung, der gleichfalls gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Der Niederschlag Nr. I verlor nur unvollständig bei 100° alles Wasser und wurde daher auf 150 bis 160° so lange im Luftbade erwärmt, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr bemerkbar war. Die Verbindungen blieben während des Trocknens vollständig weifs, und führte die Bleibestimmung zu folgenden Formeln :

Nr. I.				Nr. II.			
	Berechnet		Versuch		Berechnet		Versuch
C_{40}	240	—	—	C_{40}	240	—	—
H_{17}	17	—	—	H_{20}	20	—	—
Pb_5	518	55,4	55,0	Pb_2	207	33,0	34,0
O_{20}	160	—	—	O_{20}	160	—	—
	935				627.		

Aufserdem erhielt ich noch dieselbe Bleiverbindung wie Nr. I durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Erythrin mit Bleiessig in wässeriger Lösung. Der so erhaltene Niederschlag färbte sich jedoch beim Trocknen schwach röthlich.

0,442 Grm. Substanz bei 150° getrocknet lieferten nach dem Verbrennen und Befeuchten mit SO_3 0,360 $PbO.SO_3$, entsprechend 54,6 pC. Pb, was mit den oben gefundenen Zahlen nahe übereinstimmt.

Nach den bis jetzt bekannten Versuchen lassen sich somit vier verschiedene Verbindungen des Erythrins mit Blei annehmen.

1) $C_{40}H_{20}Pb_2O_{20}$, durch Behandeln mit alkoholischem Bleiessig, wie angegeben (siehe S. 252).

2) $C_{40}H_{19}Pb_3O_{20}$, aus Erythrin-Magnesia, nach dem Verfahren von Hesse.

3) $C_{40}H_{18}Pb_4O_{20}$, mit Bleizucker in ammoniakalischer Lösung (Menschutkin).

4) $C_{40}H_{17}Pb_5O_{20}$, mit Bleiessig in ammoniakalischer oder weingeistiger Lösung (siehe S. 253).

Versucht man diese Verbindungen für die Formel $C_{56}H_{30}O_{28}$ zu berechnen, so müfste man folgende Verhältnisse annehmen :

Procentgehalt an Blei :

	Berechnet für C_{56}		Versuch	Berechnet für C_{40}	
1)	$C_{56}H_{27}Pb_3O_{28}$	34,6 Pb	34,0	33,0	$C_{40}H_{20}Pb_2O_{20}$
2)	$C_{56}H_{26}Pb_4O_{28}$	41,4	41,6 *)	42,2	$C_{40}H_{19}Pb_3O_{20}$
3)	$C_{56}H_{25}Pb_5O_{28}$	46,0	50,3	49,8	$C_{40}H_{18}Pb_4O_{20}$
4)	$C_{56}H_{24}Pb_6O_{28}$	51,5			
5)	$C_{56}H_{23}Pb_7O_{28}$	55,4	55,0	55,4	$C_{40}H_{17}Pb_5O_{20}$.

Die Formeln $C_{56}H_{23}Pb_7O_{28}$ und $C_{40}H_{17}Pb_5O_{20}$ haben beinahe ganz gleiche procentische Zusammensetzung und zeigen nur im Wasserstoffgehalt einen kaum nachweisbaren Unterschied, $C_{56}H_{23}Pb_7O_{28}$ enthält nur 1,75 pC. H, während

*) Versuch von Hesse berechnet für wasserfreie Verbindung.

$C_{40}H_{17}Pb_5O_{20}$ 1,81 pC. H verlangt. Kohlenstoff und Bleigehalt ist bei beiden gleich.

Man sieht, dafs die Untersuchung der Bleiverbindungen keine genauen, für die eine oder die andere Formel ganz entscheidenden Resultate liefert, zumal man leicht begreifen kann, dafs bei den verschiedenen Verhältnissen, in denen das Blei sich mit dem Erythrin verbindet, nur schwierig die eine oder andere Verbindung constant erhalten werden kann. Es wird somit nur möglich sein, durch Bestimmung der Verhältnisse, in welchen die Zersetzungsproducte des Erythrins auftreten, das Molecul hiervon genauer festzustellen.

Bei dem Kochen von Erythrin mit Alkohol erhält man, wie oben angegeben, Orsellinsäureäther und Pikroerythrin, nach der Gleichung :

$$C_{40}H_{22}O_{20} + C_4H_6O_2 = \underset{\text{entspr. 46 pC.}}{C_{20}H_{12}O_8} + C_{24}H_{16}O_{14}$$

und

$$C_{56}H_{30}O_{28} + 2\,(C_4H_6O_2) = \underset{\text{entspr. 66 pC.}}{2\,(C_{20}H_{12}O_8)} + C_{24}H_{16}O_{14}$$

Wie ersichtlich, ist in der Menge von Orsellinsäureäther ein wesentlicher Unterschied, und während nach der einen Formel beim Kochen mit Alkohol 46 pC. erhalten werden sollten, müssen bei der Annahme der anderen 66,4 pC. hiervon gebildet werden. Hesse *) erhielt bei der Behandlung mit Alkohol aus 0,392 Grm. Erythrin 0,126 Grm. Orsellinsäureäther, entsprechend 34,8 pC., und bemerkt hierzu : „hätte sich aus 1 Mol. Erythrin 1 Mol. Aether gebildet, so mufsten 33,2 pC. gefunden werden." Nun aber mufste ja Hesse bei der von ihm für richtig gehaltenen Formel 66,4 pC. finden.

---

*) Diese Annalen CXVII, 314.

Wenn aber das Resultat von Hesse auch nicht mit der nach der Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ verlangten Ausbeute übereinstimmt, so ist der Grund hiervon einfach in einer weiteren Zersetzung des Erythrins zu suchen. In der That tritt beim Kochen mit Alkohol eine solche Zersetzung ein, wovon man sich leicht durch das Auftreten von Kohlensäure überzeugen kann, und fand ich, im Gegensatz von Hesse (diese Annalen CXVII, 304), bei mehr als zehn theils im Grofsen, theils im Kleinen angestellten Versuchen, dafs sich dabei immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Orcin bildete, wodurch sich die geringere Ausbeute an Orsellinsäureäther, sowie das Auftreten von Kohlensäure leicht erklären läfst. — Es bietet somit auch dieser Versuch keinen Anhaltspunkt. Das einzig Mögliche, um zu einem Resultat zu gelangen, schien mir die Bestimmung der Endproducte, Orcin, Erythroglucin und Kohlensäure, die sich beim Kochen mit überschüssigem Baryt bilden, nach folgender Gleichung:

$C_{40}H_{22}O_{20} + 4(BaO.HO) = C_8H_{10}O_8 + 2(C_{14}H_8O_4) + 4(BaO.CO_2)$,
entsprechend 93,3 pC. $BaO.CO_2$.

$C_{56}H_{30}O_{28} + 6(BaO.HO) = C_8H_{10}O_8 + 3(C_{14}H_8O_4) + 6(BaO.CO_2)$,
entsprechend 100 pC. $BaO.CO_2$.

Die Bestimmung von Orcin und Erythroglucin ist mit Schwierigkeiten verbunden, die Bestimmung der Kohlensäure dagegen schnell und leicht auszuführen.

Bei 100° getrocknetes reines Erythrin wird mit einer concentrirten Lösung von Baryt im Ueberschufs gekocht, am Besten in einem Kolben, der mit einem Kork verschlossen und mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, die man in reines destillirtes Wasser tauchen lassen kann, um allen Zutritt der Luft zu verhindern. Die Zersetzung findet nach kurzem Kochen rasch und vollständig statt. Man läfst alsdann den gebildeten kohlensauren Baryt sich absetzen, filtrirt schnell ab, wascht hierauf mit reinem kohlensäurefreiem

destillirtem Wasser sehr gut aus und bestimmt die Menge des gebildeten kohlensauren Baryts.

9,302 Grm. Substanz gaben auf diese Weise 8,665 $BaO . CO_2$, entsprechend 93,15 pC.

1,044 Grm. Substanz gaben auf diese Weise 0,977 $BaO . CO_2$ = 93,4 pC.

0,378 Grm. Substanz gaben auf diese Weise 0,350 $BaO . CO_2$ = 93,8 pC.

Diese Zahlen mögen hinlänglich für die Formel $C_{40}H_{22}O_{20}$ sprechen.

Orcin.

Unter den verschiedenen angegebenen Methoden *) zur Reindarstellung von Orcin fand ich als die beste und einfachste die Reinigung durch Destillation.

Der erste ätherische (oder wässerige) Auszug von Orcin wird in einer Retorte destillirt, wobei, wenn die Masse Syrupconsistenz erlangt hat, etwas Orcin schon mit den Wasserdämpfen übergeht. Ist alles Wasser entfernt, so erhitzt man auf 286 bis 290°, wobei das Orcin zu sieden beginnt und als ganz farblose syrupdicke Flüssigkeit überdestillirt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das zuletzt Uebergehende ist häufig etwas gelb gefärbt, kann indessen durch wiederholte Destillation vollkommen farblos und rein erhalten werden.

Auf diese Weise lassen sich selbst die kleinsten Quantitäten von Orcin leicht und schnell rein erhalten. Will man es gut krystallisirt erhalten, so wird das Destillat in wenig heifsem Wasser gelöst, worauf es beim Erkalten in schönen regelmäfsigen Krystallen anschiefst. Unreines Orcin krystallisirt äufserst schwierig, namentlich Sommers. Ich hatte solches Orcin mehrere Wochen lang stehen, ohne Krystalle

*) Vgl. L. Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. IV, 274.

zu erhalten. Den Schmelzpunkt des destillirten wasserfreien Orcins $C_{14}H_8O_4$ fand ich bei 86°, den des aus Wasser krystallisirten $C_{14}H_8O_4 + 2 HO$ übereinstimmend mit Hesse bei 58°. -- Eigenthümlich ist das Verhalten von Orcin gegen Kochsalz und Chlorcalcium. Versetzt man nämlich eine etwas concentrirte Lösung von Orcin mit einer gesättigten Kochsalzlösung und erwärmt, so scheidet sich das Orcin während des Erkaltens in feinen hübschen Krystallnadeln fast vollständig ab.

Einwirkung von Brom auf Orcin.

Wird zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Orcin so lange Brom gesetzt, als eine Einwirkung stattfindet, so erhält man eine schon in heifsem Wasser leicht schmelzbare krystallinische braunrothe Masse, die hauptsächlich aus Tribromorcin besteht, dem indessen nach Stenhouse *) noch ein unkrystallinisches braunes Harz beigemengt ist, das Brom enthält und für Auge und Nase ungemein offensiv ist. Wie ich fand, bildet sich übrigens diese Substanz nur, wenn überschüssiges Brom angewandt wird; sie entsteht gar nicht, wenn man statt Brom eine wässerige Lösung dieses Körpers einwirken läfst, wobei man *Tribromorcin* als fast farblosen krystallinischen Niederschlag erhält, der durch Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist in feinen seideartigen Nadeln erhalten wird.

	Berechnet		Versuch
C_{14}	84	23,27	23,49
H_5	5	1,39	1,55
Br_3	240	66,47	—
O_4	32	8,87	—
	361	100,00.	

*) Diese Annalen LXVIII, 96.

Den Schmelzpunkt des so erhaltenen Products fand ich bei 103°. In Gmelin's Lehrbuch findet sich die Angabe : „schmilzt schon in heifsem Wasser". Hesse giebt ihn zu 98° an.

Monobromorcin. — Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Orcin nach und nach Bromwasser, so verschwindet das Brom anfänglich, ohne dafs sich hierbei ein Niederschlag bildet; fährt man nun fort, so lange Bromwasser zuzusetzen, als kein oder nur ein geringer Niederschlag entsteht, so erhält man beim Abdampfen der klaren Flüssigkeit schwach gelbgefärbte harte Krystalle des rhombischen Systems.

In der Mutterlauge findet sich viel Bromwasserstoffsäure, die bei weiterem Verdampfen entweicht. — Am Besten wendet man hierbei abgewogene Mengen von Orcin und Brom an und zwar auf 1 Aeq. Orcin 2 Aeq. Brom. Die erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und führt ihre Analyse zu der Formel von Monobromorcin.

	Berechnet		Versuch		
C_{14}	84	41,38	41,53	41,66	41,27
H_7	7	3,45	3,90	4,12	4,23
Br	80	39,40	—	—	—
O_4	32	15,77	—	—	—
	203	100,00.			

Monobromorcin ist in heifsem Wasser ziemlich löslich, weniger in kaltem; es krystallisirt wasserfrei. In Alkohol und Aether löst es sich ungemein leicht; beim freiwilligen Verdunsten einer ätherischen Lösung scheidet es sich in gröfseren Krystallen ab. Mit Bleiessig versetzt erhält man einen weifsen Niederschlag, der beim Behandeln mit HS wieder unverändertes Monobromorcin liefert.

In Kalilauge löst es sich leicht auf und nimmt beim Erwärmen damit eine dunkelbraune Farbe an; beim Kochen

tritt Brom aus, und beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit verdünnten Säuren scheidet sich eine braune harzige Masse ab, die sich in Alkohol und in Kali leicht löst. Monobromorcin schmilzt bei 135°; schon unter 100° fängt es an zu sublimiren, in höherer Temperatur zersetzt es sich.

Läfst man auf Orcin Brom im Verhältnifs von 4 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Orcin wie oben einwirken, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, der sich in heifsem Wasser grofsentheils löst. Versucht man die Lösung abzudampfen, so scheidet sich fortwährend eine schwarze harzige Masse ab, die durch Auflösen in Weingeist nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es läfst sich indessen wohl annehmen, dafs in dem Orcin nach einander 1, 2 u. 3 H und vielleicht mehr durch Brom vertretbar sind. Setzt man nämlich zu Tribromorcin noch mehr Brom, so erhält man eine leicht schmelzbare harzige Masse von äufserst unangenehmem stechendem Geruch, der Auge und Nase aufserordentlich reizt. Es ist diefs ohne Zweifel der von Stenhouse erwähnte harzartige Körper, der wohl nur eine höhere Bromverbindung von Orcin sein dürfte. Ich habe indessen diesen unangenehmen Körper nicht weiter untersucht.

Erythroglucin (Erythromannit).

Erythroglucin bildet sich neben Orcin, wie oben erwähnt, beim Kochen von Erythrin oder Pikroerythrin mit Basen. Stenhouse *) giebt an, er habe aufserdem noch neuerdings gefunden, dafs beim Kochen von Orsellinsäureäther ($C_{20}H_{12}O_8$) — wie er bei der Behandlung von Orsellsäure oder Erythrin mit Alkohol erhalten werde — mit Alkalien ebenfalls Erythroglucin entstehe. Stenhouse behandelte auch die Methylverbindung der Orsellinsäure auf dieselbe

*) Diese Annalen CXXV, 356.

Weise mit Kalk, ohne jedoch hierbei Erythroglucin oder eine diesem homologe Substanz zu erhalten.

Nach diesen Versuchen glaubt Stenhouse annehmen zu müssen, dafs Aethyl absolut nothwendig zur Bildung von Erythroglucin sein müsse. — Ich habe den beim Kochen von Erythrin mit Alkohol erhaltenen Orsellinsäureäther, der jedoch zuvor einigemal umkrystallisirt wurde, um ihn von etwa beigemengtem Erythrin oder Pikroerythrin rein zu erhalten, sowohl mit Kalk als auch mit Baryt längere Zeit gekocht, konnte jedoch hierbei keine Spur von Erythroglucin erhalten.

Orsellinsäureäther wird beim Kochen mit Kalk überhaupt nicht zersetzt; es bildet sich nämlich, wie auch Hesse fand, eine unlösliche Verbindung mit Kalk, aus welcher der Aether mit Weingeist nicht ausgezogen werden kann, während er auf Zusatz von Salzsäure unverändert abgeschieden wird. Auch beim Kochen mit Baryt zersetzt er sich nur langsam, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt in Orcin und Alkohol.

$$C_{20}H_{12}O_8 + 2\,HO = C_{14}H_8O_4 + C_4H_6O_2 + C_2O_4.$$

Erythroglucin wird nach Stenhouse*) von Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, durch kochende Salpetersäure dagegen wird es in Oxalsäure verwandelt. Ich habe indessen gefunden, dafs sich aufserdem noch eine andere Säure bildet und unter gewissen Umständen gar keine Oxalsäure entsteht. Diese neue Säure nenne ich *Erythroglucinsäure* und gebe im Folgenden eine kurze Beschreibung ihrer Darstellung.

Erythroglucinsäure. — Setzt man zu einer erwärmten concentrirten Lösung von Erythroglucin rauchende Salpetersäure, so findet eine heftige aber regelmäfsige Einwirkung statt, wobei neben NO_2 noch beträchtliche Mengen von CO_2

*) Diese Annalen LXVIII, 80.

entweichen. Beim Eindampfen der Masse hinterbleibt ein unkrystallinischer gummiartiger Rückstand, der in Wasser und Weingeist sich leicht löst. Versetzt man eine Lösung hiervon mit Baryt- oder Kalkwasser, so erhält man weifse Niederschläge, die aber auf Zusatz von Essigsäure sich leicht und vollständig lösen (also keine Oxalsäure). Wendet man dagegen weniger concentrirte Erythroglucinlösung an und läfst hierauf gewöhnliche Salpetersäure einwirken, so erhält man fast nur Oxalsäure. Ferner giebt Erythroglucinsäure mit Pb, Hg, Sn, Ag weifse Niederschläge, die in Säuren leicht löslich sind. Da diese Säure nicht krystallisirt erhalten werden konnte, habe ich nur ihre Verbindungen mit Baryt und Blei näher untersucht.

Erythroglucinsaurer Baryt. — Eine wässerige Lösung von Erythroglucinsäure wird mit Barytwasser im kleinen Ueberschufs versetzt, der entstandene Niederschlag rasch abfiltrirt und ausgewaschen. Derselbe bildet nach dem Trocknen ein weifses amorphes Pulver, ist unlöslich in Weingeist, wenig in Wasser, dagegen leicht in Säuren löslich, kann jedoch hieraus durch Neutralisation mit Kali oder Ammoniak nicht wieder abgeschieden werden.

Die bei 100° getrocknete Verbindung gab beim Verbrennen mit $PbO . CrO_3$ folgende Resultate; das Baryum wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt, 0,243 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen und Befeuchten mit SO_3 0,197 $BaO . SO_3$, entsprechend 47,6 Ba.

	Berechnet		Versuch		
C_8	48	16,61	15,84	16,01	—
H_8	8	2,77	2,64	2,70	—
Ba_2	137	47,40	—	—	47,6
O_{12}	96	33,22	—	—	—
		100,00.			

1,0005 Grm. dieser Verbindung verloren beim Erwärmen im Luftbad auf 180° 0,064 HO, entsprechend 6,4 pC. = 2 HO.

	Theorie	Versuch
2 HO	6,23	6,4.

Obige Verbindung liefse sich somit durch die Formel $C_8H_6Ba_2O_{10} + 2\,HO$ ausdrücken und hätte man somit für die Erythroglucinsäure die Formel $C_8H_8O_{10}$. Sie steht zu dem Erythroglucin in demselben Verhältnifs, wie die Glycerinsäure zum Glycerin, und mufs ihr auch eine ähnliche Constitution beigelegt und wie die Glycerinsäure vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$, so die Erythroglucinsäure vom Typus $\left.\begin{matrix}H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ abgeleitet werden.

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{C_6H_3O_2}\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_8H_4O_2}\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$$

Glycerinsäure　　　　Erythroglucinsäure.

Ich habe noch die Verbindung mit Blei dargestellt, indem ich zu einer Lösung von Erythroglucinsäure Bleiessig im Ueberschufs setzte, wodurch ein weifser amorpher Niederschlag erhalten wurde. Die Bleibestimmung der bei 160° getrockneten Verbindung führte zu der Formel $C_8H_6Pb_2O_{10}$.

0,693 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen und Befeuchten mit SO_3 0,631 $PbO.SO_3$, entsprechend 61,3 pC.

	Theorie	Versuch
$C_8H_6Pb_2O_{10}$	60,7	61,3.

Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt Erythroglucinsäure sehr leicht lösliche Verbindungen, die jedoch nicht deutlich krystallisirt erhalten werden konnten. Das Kalisalz zeigte kaum Spuren von Krystallisation.

Ueber ein neues Verfahren zur Darstellung des Allylens;

von *C. Friedel* *).

Durch Behandlung des Acetons mit Phosphorsuperchlorid erhielt ich 1857 zwei Chlorverbindungen, deren eine mit dem

*) Compt. rend. LIX, 294.

gechlorten Propylen C_3H_5Cl identisch ist, während die andere, das *Methylchloracetol*, mit dem Chlorpropylen $C_3H_6Cl_2$ nur isomer ist. Ich habe gedacht, dafs diese Körper vortheilhaft zur Darstellung des *Allylens* dienen können, dieses von Sawitsch entdeckten und von ihm durch Einwirkung des gebromten Propylens auf Natriumalkoholat in geschlossenen Gefäfsen erhaltenen Gases. Die Darstellung des gebromten Propylens ist langwierig und kostspielig, während das gechlorte Propylen nicht mehr kostet als die Menge des zu seiner Darstellung nöthigen Phosphorsuperchlorids.

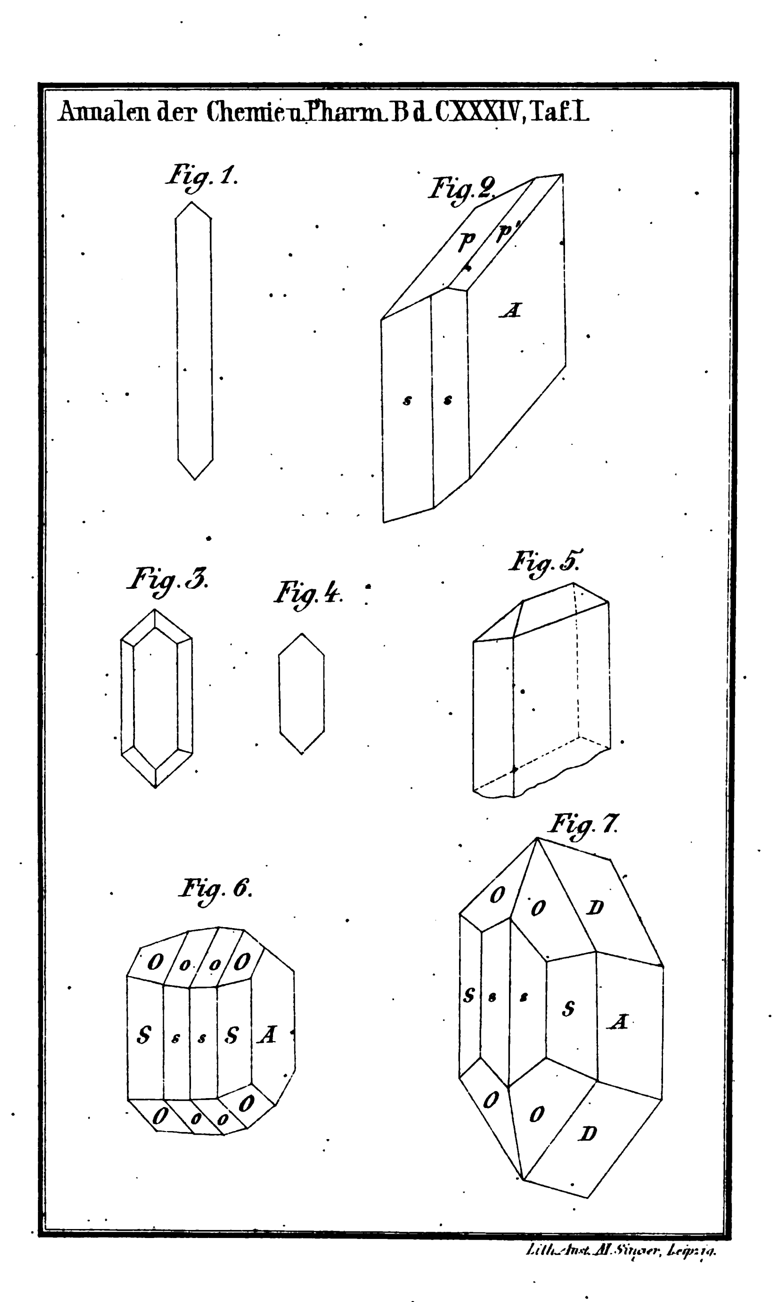
Als einige Gramm gechlortes Propylen mit überschüssigem Natriumalkoholat, in eine mittelst Eis kalt gehaltene Röhre eingeschmolzen, während etwa 18 Stunden auf 120° erhitzt worden waren, hatte sich eine beträchtliche Menge Chlornatrium gebildet. Indem ich die Röhre, welche mit Sorgfalt zu einer Spitze ausgezogen worden war, vor der Lampe öffnete und die Spitze rasch in ein mit einem zum Aufsammeln von Gasen geeigneten Apparat in Verbindung stehendes Caoutchoucrohr steckte, erhielt ich, fast ohne Verlust, etwa 1 Liter Gas. Die Gasentwickelung ging sehr regelmäfsig durch die Capillaröffnung der Röhre vor sich; als sie nachliefs, beendigte man sie durch Erhitzen der Röhre bis zum Kochen des Alkohols. Das Gas wurde über einer Chlornatriumlösung aufgefangen, in welcher das Allylen viel weniger als in reinem Wasser löslich ist. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür zusammengebracht und geschüttelt gab es den für das Allylen characteristischen gelben Niederschlag. Mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silber bildete es einen weifsen Niederschlag, der sich am Lichte, selbst in der Flüssigkeit, rasch rosenroth färbte. Es besafs übrigens auch den eigenthümlichen Geruch des Allylens.

Das gechlorte Propylen bildet demnach eben so leicht Allylen, wie das gebromte Propylen.

Das gechlorte Propylen seinerseits erhält man in der Art, dafs man Aceton tropfenweise in einen, Phosphorsuperchlorid enthaltenden Ballon giefst, welcher mit einer umgebogenen Röhre versehen ist, die in einen mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen langhalsigen Kolben eintaucht (das gechlorte Propylen siedet zwischen 25 und 30°). Der Ballon mufs während der ersten Augenblicke der Einwirkung abgekühlt, gegen das Ende derselben gelinde erwärmt werden. Das in dem Kolben sich verdichtende Product ist gechlortes Propylen, gemischt mit Aceton, Chlorwasserstoffsäure, etwas Phosphoroxychlorid und Methylchloracetol. Man wascht es ein- oder zweimal in dem Kolben mit kaltem Wasser, welches man dann mittelst einer langen Pipette abhebt. Das gechlorte Propylen kann nach dem Entwässern mittelst geschmolzenen Chlorcalciums ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Allylens dienen.

Das Methylchloracetol bleibt gröfstentheils in dem Ballon dem Phosphoroxychlorid beigemischt. Man scheidet es von dem letzteren in der Art, dafs man den Inhalt des Ballons in kleinen Portionen in einen viel Wasser enthaltenden Kolben giefst. Wenn sich das Oxychlorid vollständig zersetzt hat, nimmt man das Methylchloracetol ab, wascht es einige Male mit Wasser und entwässert es. Es wird durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, indem es HCl abgiebt, zu gechlortem Propylen; aber man kann es auch direct zur Darstellung des Allylens anwenden, indem man es mit einer genügenden Menge von Natriumalkoholat erhitzt.

Ausgegeben den 6. Mai 1865.


Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. CXXXIV, Taf. I.
Fig. 1.
Fig. 2.
p
p'
A
s
s
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 5.
Fig. 6.
O
o
o
O
S
s
s
S
A
O
o
o
O
Fig. 7.
O
O
D
S
s
s
S
A
O
O
D
Lith. Anst. M. Singer, Leipzig.

lichsten organischen Processe noch sehr in Verlegenheit sind, und man darum ihre nähere Untersuchung nicht länger hinausschieben sollte.

Zu diesen dunkeln Partieen der physiologischen Chemie gehört unter Anderem auch die Bildung und chemische Natur der Harze, jener so obenhin als Auswurfsstoffe der Pflanzen betrachteten Materien, deren grofse Rolle im Leben dieser Organismen schon ihre aufserordentliche Verbreitung nicht verkennen läfst.

Was Unverdorben und Heldt über dieselben an Ansichten vorgebracht haben, ist von solcher Allgemeinheit und von so dürftigen Kenntnissen abgeleitet, dafs sich heute wohl Niemand mehr damit befriedigen kann. — Weder die Entstehungsgeschichte, noch der chemische Bestand der Harze ist mit diesen Ansichten zureichend erklärt, denn es verbirgt sich unter der harzartigen Beschaffenheit die gröfste Mannigfaltigkeit von Substanzen, so dafs schon, seit wir in dem Jalappenharze und dem Scammonium wahre Glucoside kennen gelernt haben, der frühere Begriff des Harzes jede chemische Bestimmtheit verloren hat.

Wir werden zeigen, dafs man aus den Harzen Zersetzungsproducte erhalten kann, welche auf die Gegenwart von Stoffen schliefsen lassen, wie man sie vielfach schon kennt; denn diese Zersetzungsproducte sind keineswegs alle neu, oder bisher noch nicht dargestellt, aber unter diesen Verhältnissen noch nicht beobachtet.

Wir haben nach solchen Zersetzungen übrigens erst gesucht, nachdem wir uns bei manchen Harzen durch vorläufige Versuche überzeugt hatten, dafs auf dem bisher befolgten Wege, durch Lösungsmittel, Bleifällungen und dergleichen, Trennungen und Isolirungen dieser Gemische keineswegs zu erzielen sind, oder doch durch sie nichts mehr zu erfahren ist, als man schon weifs.

Dabei meinen wir aber nicht jene Harze, die man als Oxydationsproducte sogenannter ätherischer Oele betrachtet, wie das Copal- und Dammarharz u. s. w., an die sich unser gemeiner Terpentin anschliefst, sodern vielmehr jene, die aus vertrockneten Milchsäften stammen, oder solche, die mehr extractartiger Natur sind.

Für die ersteren mag die Heldt'sche Erklärung ihrer Bildung im Allgemeinen zulässig sein; die anderen jedoch sind complicirte Gemenge, die wohl Harze der ersten Art einschliefsen können, daneben aber Bestandtheile von ganz anderer Natur enthalten müssen, wie wir jetzt nach ihren Zersetzungsproducten Grund haben zu urtheilen. Das was wir in solcher Weise ermittelt haben, wird uns übrigens nöthigen, doch noch (vielleicht auf dialytischem Wege) auf Methoden zu sinnen, diese ursprünglichen Bestandtheile der Harze auszulösen, denn unsere Resultate, weit entfernt den Gegenstand zu erschöpfen, sind nur, wenn auch sehr bedeutsame, Fingerzeige für fernere Untersuchungen.

Vor einiger Zeit schon haben wir Mittheilungen in dieser Richtung über das Guajakharz und das Galbanum gemacht; neuerdings haben wir das dort befolgte Verfahren auch auf die Benzoë und das sogenannte Drachenblut ausgedehnt, von welchen wir im Nachstehenden berichten wollen.

Wir fügen vorläufig hinzu, dafs wir auch mit dem Gummigutt, der Myrrha und der Asa fötida uns beschäftigt haben, und können davon Resultate in Aussicht stellen.

Die nächsten Operationen waren bei allen gleich und verliefen stets unter denselben Erscheinungen; nur ist zu bemerken, dafs man sie in etwas gröfserem Mafsstabe ausführen mufs, um die Producte in Mengen zu erhalten, die eine leichtere Trennung und Reinigung zulassen. Wir haben von jedem der Harze mindestens zwei Pfund angewendet, und diese selbst zuvor durch Behandeln mit Lösungsmitteln angemessen

gereinigt; dann wurden sie in Parthien von einem Viertelpfund mit der dreifachen Menge Aetzkali verschmolzen.

In eine geräumige Silberschale wurde das feste Kali gebracht, mit wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt, und dann das Harz hinzugegeben. Anfangs schwimmt die Harzmasse in zähen Klumpen oben auf, und die Einwirkung beginnt erst, wenn das Kali als Hydrat schmilzt. Die Masse wird dann homogen, beginnt zu schäumen, stöfst aromatisch riechende Dämpfe aus, und unter einer starken Wasserstoffentwickelung wird das Harz oxydirt. — Wir haben den Procefs unterbrochen, wenn das starke Schäumen, während dessen die Masse mit einer Silberspatel gerührt wurde, im Abnehmen war. Allzulanges Schmelzen endigt sonst leicht mit einem Glimmen und Verkohlen derselben. Hierauf wurde sofort in Wasser gelöst (der Menge nach etwa das vierfache des angewandten Kali's) und mit einem entschiedenen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Hierbei scheidet sich wieder etwas Harz aus, dessen Menge übrigens nach der Natur des angewandten Rohmaterials verschieden grofs ist.

Verschmilzt man in dieser Weise Harze von der Natur des Colophoniums, so erhält man fast die ganze Masse nach dem Absättigen wieder, und es scheint, dafs die Mengen dieser Ausscheidungen bei anderen Harzen sich nach jenen richten, welche denselben von solchen eigentlichen Harzen beigemischt waren. Die Benzoë gab z. B. eine bedeutendere Ausscheidung als das Drachenblut, dieses mehr als das Gummigutt.

Bei jedem der bisher so behandelten Harze fanden sich in der abgesättigten Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Essigsäure und anderen flüchtigen Fettsäuren. Man kann

einen Theil derselben durch Destillation der Flüssigkeit abscheiden. Bei dem Drachenblute haben wir uns durch quantitative Bestimmungen des Baryum- und Silbersalzes überzeugt, dafs hauptsächlich nur Essigsäure vorhanden war. Bei dem Guajak, der Benzoë und dem Gummigutt scheint sich auch Buttersäure und Propionsäure zu bilden. Neben dem characteristischen Geruche dieser Säuren, auf deren Trennung wir nicht näher eingehen zu müssen glaubten, empfindet man stets auch jenen widerwärtigen fäcesartigen, den man beim Schmelzen von Proteïnsubstanzen mit Kali und dem nachherigen Absättigen mit einer Säure erhält.

Die abgesättigte, von Harz und etwa ausgeschiedenem schwefelsaurem Kali filtrirte Flüssigkeit wurde nun dreimal mit dem gleichen Volum Aether ausgeschüttelt. (Die ausgeschüttelten Flüssigkeiten wurden in jedem Falle zur Trockne gebracht und die Salzmasse mit Alkohol behandelt; allein wir haben uns überzeugt, dafs der alkoholische Auszug nur Spuren jener Substanzen enthielt, die sich auch in der ätherischen Lösung fanden. Man braucht sich daher bei der Untersuchung dieser Flüssigkeiten nicht aufzuhalten.) Die ätherischen Auszüge wurden nun destillirt und der Rückstand der Destillation mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade die letzte Spur Aether verjagt. Beim Stehen dieser meist etwas dicklich gewordenen gefärbten Flüssigkeit krystallisirt in der Regel schon die eine oder die andere der vorhandenen Substanzen, die in einigen Fällen abgeprefst und für sich weiter behandelt wurde. In jedem dieser Auszüge befand sich ferner eine Substanz, die durch Blei fällbar war und dadurch von anderen nicht fällbaren abgetrennt werden konnte. Es wurde darum mit der angemessen verdünnten Flüssigkeit diese Fällung auch vorgenommen und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das von

der Bleifällung abgelaufene Filtrat, ebenfalls mit Schwefelwasserstoff entbleit, wurde für sich behandelt. Inzwischen ist diese Trennung keineswegs eine quantitative, weil die vorhandenen Säuren einen Theil des Bleiniederschlages lösen, und man mufs daher die Körper, die man aus dem entbleiten Filtrate durch Abdampfen erhält, einer nochmaligen Behandlung mit Bleizucker unterwerfen.

Benzoë.

Die verwendete Benzoë war durch zweimaliges Auskochen mit kohlensaurem Kali, Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Abdestilliren und Fällen mit Wasser gereinigt. — Wir haben uns die Mühe gegeben, die Masse auch in Alpha-, Beta- und Gammaharz zu zerlegen, allein jedes dieser drei Harze gab dieselben Resultate, so dafs wir späterhin uns mit der ersten Reinigung begnügten. Aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze krystallisirt zunächst eine nicht unbeträchtliche Menge Benzoësäure, daneben aber auch zwei andere Säuren.

Da sich jedoch von allen diesen Substanzen noch eben so viel in den Mutterlaugen befindet, so verfährt man, um die Operationen zu vereinfachen, am Besten so, dafs man den ganzen Rückstand in warmem Wasser auflöst, mit essigsaurem Blei ausfällt, den Niederschlag gut auswascht und unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Abdampfen eine noch etwas gefärbte Krystallisation (*a*).

Die vom ursprünglichen Bleiniederschlage filtrirte Flüssigkeit wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft. Aus ihr krystallisirt dann Benzoësäure neben einer zweiten Verbindung, von der man sie, nachdem sie getrocknet und zerrieben ist, durch wiederholtes Ausziehen

mit Schwefelkohlenstoff in einem Verdrängungsapparate trennt. Den Rückstand von dieser Extraction löst man wieder in Wasser und entfernt eine gewisse Menge des Körpers *a* durch eine neuerliche Bleifällung. Aus der Flüssigkeit, die von diesem Bleiniederschlage abläuft, wie früher angegeben abgeschieden, reinigt man die Substanz, die eine Säure ist, dadurch, dafs man sie mittelst frischgefälltem Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Cadmium in ein Kupfer- oder Cadmiumsalz überführt. Beide Salze, besonders das erstere, krystallisiren schnell und leicht. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff isolirt man daraus die Säure, die sofort in farblosen, wohl ausgebildeten Krystallen anschiefst, welche durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden.

Die Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an und bilden häufig kurze Prismen, beschlossen von der Basis und combinirt mit dem klinodiagonalen Pinakoïd. — Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Reaction ist stark sauer. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, ist, zum Theil wenigstens, destillirbar, verliert beim Erhitzen bis auf 100° ihr Krystallwasser vollständig und wird matt. Man beobachtet auch, dafs sie ihr Krystallwasser verliert, wenn man sie mit Wasser erhitzt.

Sie schmilzt bei 210° und erstarrt dann krystallinisch. Sie giebt mit Metallsalzen keine Fällungen, reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd nicht und giebt mit Eisenchlorid eine schwach gelblich-bräunliche Färbung.

I. 0,3661 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,8185 Kohlensäure und 0,1409 Wasser.

II. 0,3304 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,7354 Kohlensäure und 0,1350 Wasser.

III. 0,3149 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0361 Wasser.

IV. 0,2606 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0296 Wasser.

	berechnet		I.	II.
C_7	84	60,9	60,6	60,7
H_6	6	4,3	4,8	4,5
O_3	48	—	—	—
	138.			

	berechnet		III.	IV.
$C_7H_6O_3$	138	—	—	—
H_2O	18	11,5	11,5	11,4
	156.			

Barytsalz. — Flache glänzende Nadeln, durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten.

I. 0,3144 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,4707 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

II. 0,3244 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,1825 schwefelsaures Baryum.

III. 0,3289 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 130° getrocknet 0,0124 Wasser.

	berechnet		I.	II.
C_7	84	40,9	40,8	—
H_5	5	2,4	2,6	—
Ba	68,6	33,4	—	33,1
O_3	48	—	—	—
	205,6.			

	berechnet		III.
$C_7H_5BaO_3$	205,6	—	—
$^1/_2\ H_2O$	9	4,2	4,3
	214,6.		

Kalksalz. — Feine, weiche, sternförmig verwachsene Nadeln, sehr löslich in Wasser.

0,293 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,127 schwefelsaures Calcium.

$C_7H_5CaO_3$ verlangt 12,7 pC. Calcium; gefunden 12,7 pC.

Zinksalz. — Es krystallisirt leicht und schön in breiten blätterartigen Krystallen.

Cadmiumsalz. — Bildet schöne monoklinoëdrische Krystalle, isomorph mit Gyps.

I. 0,2371 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3735 Kohlensäure und 0,0625 Wasser.

II. 0,3821 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1265 Cadmiumoxyd *).

III. 0,3400 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0745 Wasser.

	berechnet		I.	II.
C_7	84	43,9	42,9	—
H_5	5	2,6	2,9	—
Cd	56	29,0	—	29,0
O_3	48	—	—	—
	193.			

	berechnet		III.
$C_7H_5CdO_3$	193	—	—
$3\ H_2O$	54	21,9	21,9
	247.		

Bleisalz. — Aus der durch Absättigen einer kochenden Lösung der Säure mit kohlensaurem Blei erhaltenen Flüssigkeit fällt sofort nach dem Auskühlen dieses Salz in sehr schönen irisirenden, Benzoësäure ähnlichen Blättchen heraus, die abfiltrirt und an der Luft getrocknet vom Papier sich als eine silberglänzende Haut abheben lassen. Diese Verhältnisse machen das Salz zu einem der characteristischsten der Säure.

I. 0,3203 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1484 Bleioxyd.

II. 0,3444 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0,0241 Wasser.

*) Die beste Art Zink und Cadmium genau zu bestimmen ist, die ausgewaschenen Niederschläge der kohlensauren Salze in eine Platinschale zu spritzen, im Wasserbade einzudampfen und nachher zu glühen. Das Verfahren liefert noch genauere Resultate, als das früher von uns beschriebene (diese Annalen CXXII, 104).

	berechnet		I.
Θ_7	84	—	—
H_5	5	—	—
Pb	103,6	43,1	43,0
Θ_3	48	—	—
	240,6.		

	berechnet		II.
$\Theta_7H_5Pb\Theta_3$	240,6	—	—
$H_2\Theta$	18	7,0	7,0
	258,6.		

Kupfersalz. — Aus der grünen, durch Absättigen mit Kupferoxydhydrat erhaltenen Lösung schiefst sehr bald das Salz in kleinen hübschen Nadeln von licht bläulich-grüner Farbe an. Es zersetzt sich, wenn man es mit Wasser kocht, wird matt und unlöslich, wahrscheinlich in Folge der Bildung von basischem Salze.

0,3970 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,091 Kupferoxyd.

0,5110 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,1260 Wasser.

$\Theta_7H_5Cu\Theta_3$ verlangt 18,9 pC. Kupfer; gefunden wurden 18,4 pC.

$\Theta_7H_5Cu\Theta_3 + 3\ H_2\Theta$ verlangt 24,2 pC. Krystallwasser; gefunden wurden 24,6 pC.

Silbersalz. — Es fällt schnell in glänzenden Blättchen heraus, wenn man die Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd sättigt und filtrirt. Es schmilzt leicht beim gelinden Erhitzen und hinterläfst weiterhin metallisches Silber.

$\Theta_7H_5Ag\Theta_3$ verlangt 44,1 pC. Silber; gefunden wurden 43,9 pC.

$\Theta_7H_5Ag\Theta_3 + 2\ H_2\Theta$ verlangt 12,8 pC. Krystallwasser; gefunden wurden 12,6 pC.

Die Formel, die unsere Analysen ergeben, ist die der Salicylsäure, Oxybenzoësäure und der zuletzt von Saytzeff und Fischer untersuchten Paraoxybenzoësäure (diese Annalen CXXVII, 130 u. 137).

Ihre Eigenschaften und Verhältnisse sind genau dieselben, wie die der Paraoxybenzoësäure, und wir würden sie mit dieser ohne Weiteres für identisch erklärt haben, wenn

wir nicht im Krystallwassergehalte und der Krystallform des Cadmiumsalzes dieser, wie Saytzeff und Fischer angeben für die Paraoxybenzoësäure characteristischen Verbindung eine Differenz gefunden hätten. Das paraoxybenzoësaure Cadmium krystallisirt in grofsen deutlichen Rhomboëdern und enthält 2 Mol. Krystallwasser, das Salz unserer Säure in monoklinoëdrischen Formen und enthält 3 Mol. Krystallwasser.

Nach einem Vergleiche unserer Säure mit der im Laboratorium zu Marburg dargestellten, den Herr Prof. Kolbe vorzunehmen so gütig war, liegt hier übrigens doch eine Identität vor, und die bei diesem Salze beobachteten Unterschiede mögen darauf zurückzuführen sein; dafs das erstere schnell aus warmer concentrirter Lösung, das andere langsam aus verdünnter kalter Lösung krystallisirte. Von ähnlichen Verhältnissen mag es abhängen, dafs unser Silbersalz, welches durch Absättigen der siedenden Säurelösung mit Silberoxyd dargestellt war, nur 2 Mol. Krystallwasser enthielt, während das von Saytzeff durch Zersetzen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber bereitete $2^1/_2$ Mol. Wasser einschlofs.

Zwei Versuche, die wir mit unserer Säure noch ausgeführt haben, sind mit der Paraoxybenzoësäure nicht angestellt : die trockene Destillation derselben und ihre Behandlung mit Brom.

Bei der ersteren erhält man ein schon im Retortenhalse erstarrendes Oel, während ein brauner geblähter Rückstand bleibt. Die Krystalle sind feucht von einer Flüssigkeit, die nicht leicht etwas anderes sein kann, als Phenylalkohol. Auch „die Paraoxybenzoësäure giebt beim Schmelzen den Geruch nach Phenylsäure aus und erleidet auch bei behutsam geleitetem Sublimationsprocesse eine Zersetzung in Kohlensäure und Phenylsäure“ (Saytzeff).

Zwischen Papier geprefst und in siedendem Wasser gelöst, worin sie übrigens schwerer löslich sind als die ursprüngliche Säure, geben sie beim Auskühlen der Lösung meistens zuerst eine flockig-krystallinische Ausscheidung nnd erst später gröfsere Krystalle. Man fand übrigens in denselben wieder 11,6 pC. Krystallwasser, 60,8 pC. Kohlenstoff und 4,5 pC. Wasserstoff. Sie gaben ferner mit Brom dasselbe Product wie die ursprüngliche Säure.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte kalte Lösung dieser mit gesättigtem Bromwasser, so entsteht sofort ein flockiger weifser Niederschlag. Man hört mit dem Bromzusatze auf, wenn die Flüssigkeit nicht mehr getrübt wird und ihre Farbe einen Ueberschufs von Brom verräth. Das farblose Product ist in Wasser unlöslich und wird aus verdünntem Alkohol in weichen langen haarförmigen Nadeln erhalten, welche die ganze Flüssigkeit breiig erfüllen. Beim Trocknen schwindet ihr Volum beträchtlich und sie erscheinen dann als eine weiche leichte, blendend weifse, verfilzte Masse. Der Körper schmilzt, erstarrt krystallinisch und ist unverändert destillirbar.

Die Analysen führen zu der Formel des dreifach-gebromten Phenylalkohols. Behandelt man ihn mit Natriumamalgam und versetzt die alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, so scheidet sich ein Oel ab von dem characteristischen Geruche dieses Alkohols. — In der Flüssigkeit, die vom Bromproduct abläuft, war kein anderer fester Körper nachweisbar, und die Bildung dieses Bromproductes kann daher durch die Gleichung ausgedrückt werden :

$$C_7H_6O_3 + 6\,Br = C_6H_3Br_3O + 3\,HBr + CO_2.$$

0,4048 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) gaben 0,3273 Kohlensäure und 0,0481 Wasser.

0,3020 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) gaben 0,5120 Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C_6	72	21,8	22,0
H_3	3	0,9	1,3
Br_3	240	72,5	72,2
O	16	—	—
	331.		

Die rohe Krystallisation, die durch Zersetzen des Bleisalzes erhalten war und die wir mit *a* bezeichnet haben, enthält auch noch Spuren von Benzoësäure, die man zunächst mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Alsdann löst man das Ganze in warmem Wasser. Hierbei bleibt ein sehr kleiner Theil ungelöst und wird abfiltrirt (*b*).

Die abgelaufene gefärbte Flüssigkeit läfst sich besser als durch Kohle so entfärben, dafs man Bleizuckerlösung hineintröpfelt und unter fortwährendem Rühren die ersteren Fällungen wieder auflöst. Man bringt dann weiterhin so viel hinzu, dafs eine geringe Fällung bleibend wird. Diese ist sehr gefärbt und enthält den gröfsten Theil der verunreinigenden Substanzen. Man filtrirt und behandelt das Durchlaufende mit Schwefelwasserstoff. Dadurch entfärbt sich die Flüssigkeit aufserordentlich schnell und liefert beim Verdunsten eine nur ganz schwach gelbliche gefärbte Krystallisation, die, wiederholt man diese Behandlung, ganz farblos erhalten wird.

Die Krystalle sind kurze Prismen und zeigen, was die qualitativen Reactionen angeht, beinahe alle Eigenschaften der Protocatechusäure, die wir auch aus Guajak erhalten haben. Allein die mit Substanzen von mehreren Bereitungen ausgeführten Analysen stimmten sehr wenig mit der Formel dieser Säure, so grofs auch ihre Uebereinstimmung unter einander war, und liefsen darum auf einen Gehalt an einem anderen Körper schliefsen, der durch Krystallisation nicht

zu beseitigen war. Die Analysen gaben Zahlen, welche sehr gut auf die Formel $\text{Є}_{14}H_{12}\Theta_7$ pafsten, das ist $\text{Є}_7H_6O_3 + \text{Є}_7H_6\Theta_4$.

Eine Beimischung der vorigen Säure wurde darum wahrscheinlich, und in der That fanden wir bald, dafs die Substanz mit Bromwasser eine flockige Fällung gab, wie die Paraoxybenzoësäure, aus welcher durch Reduction mit Natriumamalgam auch wieder ein, seinem Geruche nach als Phenylalkohol erscheinendes Oel erhalten wurde. Wir benutzten diefs als Mittel, die Protocatechusäure dadurch zu trennen, die mit Bromwasser keine Fällung giebt. Das Filtrat von dem flockigen Bromproduct wurde mit Natriumamalgam entbromt und gab mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt aus dem mit Wasser verdünnten Destillationsrückstande dieses Auszuges mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, aus welchem eine krystallisirte Säure von den schon bekannten Eigenschaften der Protocatechusäure erhalten wurde, deren Menge aber leider nicht genügte, um durch Zahlen die Zusammensetzung derselben zu beweisen.

Der Fall, dafs hier eine lose Verbindung zweier Säuren vorliegt, hatte in der von Kolbe und Lautemann aus Benzoë erhaltenen Benzoë-Zimmtsäure (diese Annalen CXIX, 139) seines Gleichen, und für eine solche spricht jedenfalls die Constanz der Zusammensetzung, von welcher sie bei verschiedenen Bereitungen immer wieder erhalten wurde.

Von der bei 100° erhaltenen Substanz gaben :

I.	0,2935 Grm.	0,6168 Kohlensäure	und 0,1080	Wasser.
II.	0,2928 „	0,6170 „	„ 0,1130	„
III.	0,2835 „	0,5937 „	„ 0,1088	„
IV.	0,3210 „	0,6710 „		

Von lufttrockener Substanz verloren bei 100° :

V.	0,3306 Grm.	0,0371 Wasser.
VI.	0,3200 „	0,0368 „
VII.	0,3290 „	0,0362 „
VIII.	0,3183 „	0,0348 „

	berechnet		I.	II.	III.	IV.
C_{14}	168	57,5	57,3	57,5	57,1	57,0
H_{12}	12	4,1	4,1	4,3	4,3	—
O_7	112	—	—	—	—	—
	292.					

	berechnet		V.	VI.	VII.	VIII.
$C_{14}H_{12}O_7$	292	—	—	—	—	—
$2\,H_2O$	36	11,0	11,2	11,1	11,0	10,9
	328.					

Versetzt man eine heifse Lösung dieser Säure mit essigsaurem Blei in kleinen Partieen, so lange sich der weifse Niederschlag immer wieder auflöst, und filtrirt dann ab, so krystallisirt aus dem Filtrate beim gelinden Verdunsten ein Bleisalz in schönen farblosen körnigen Krystallen. In derselben Form erhält man das Salz auch, wenn man den durch einen Ueberschufs des Fällungsmittels erzeugten Niederschlag in verdünnter Essigsäure löst. Das Salz zeigte alle Eigenschaften desjenigen, welches wir seiner Zeit aus der Protocatechusäure des Guajaks beschrieben haben *), und welches auch von Strecker aus der Protocatechusäure der Piperinsäure dargestellt wurde.

Allein durch Auflösen desselben in verdünnter Essigsäure und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure läfst sich keine reine Protocatechusäure gewinnen, sondern man erhält neuerdings Krystalle einer Verbindung der Protocatechusäure mit der Säure $C_7H_6O_3$, deren Lösung mit Bromwasser eine flockige Fällung von Tribromphenylalkohol giebt.

Die Zusammensetzung des Bleisalzes entspricht auch sehr gut der combinirten Formel $C_{14}H_{12}O_7$.

---

*) In der Beschreibung der Bleiverbindung, die wir aus der Protocatechusäure des Guajaks erhalten haben, ist ein Schreibfehler stehen geblieben. Die dort für das metallische Blei angeführte Zahl soll den Gehalt an Bleioxyd ausdrücken, die berechnete Menge Bleioxyd ist 40,6 pC.

0,3195 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,3914 Kohlensäure und 0,0630 Wasser.

0,3516 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1592 Bleioxyd.

	berechnet		gefunden
C_{14}	168	33,8	33,4
H_{10}	10	2,0	2,2
Pb_2	207,2	41,7	42,0
O_7	112	—	—
	497,2.		

0,3433 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° getrocknet 0,0288 Wasser.

	berechnet		gefunden
$C_{14}H_{10}Pb_2O_7$	497,2	—	—
$2\,H_2O$	36	6,8	6,9
	533,2.		

Wir haben uns noch auf anderem Wege überzeugt, dafs neben der Paraoxybenzoësäure der zweite Bestandtheil dieser Säure die Verbindung $C_7H_6O_4$ ist. Destillirt man sie nämlich für sich, so erhält man eine ölige Flüssigkeit vom Geruche des Phenylalkohols, in der sich nach kurzer Zeit Krystalle bilden. Prefst man diese von den ölig bleibenden Mutterlaugen ab, löst sie in Wasser und filtrirt die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter, so erhält man bei starker Concentration eine gemischte Krystallisation, die sich weiterhin beim Behandeln mit kaltem Wasser in ihre Bestandtheile trennen läfst; in Lösung geht eine Substanz, die alle Reactionen des Hydrochinons zeigt, zurück bleiben Krystalle, die in kaltem Wasser schwerlöslich sind und die Eigenschaften derjenigen besitzen, welche man durch trockene Destillation der Paraoxybenzoësäure erhält. Wir konnten mit denselben auch das für diese Säure characteristische Bleisalz darstellen.

Wir versuchten auch eine Trennung der Säure $C_{14}H_{12}O_7$ durch nochmaliges Schmelzen mit Aetzkali, allein sie ist uns nicht gelungen, und wenn gleich die Analysen des erhaltenen

Productes einen um 1 bis 2 pC. niedrigeren Kohlenstoffgehalt zeigten, so waren doch die qualitativen Reactionen ganz dieselben geblieben, und es scheint daher, dafs sich nur eine kleine Menge der in der Verbindung enthaltenen Paraoxybenzoësäure zersetzt hat, die von den beiden constituirenden überhaupt die zersetzlichere zu sein scheint, obwohl auch sie, wie uns ein anderer Versuch lehrte, ziemlich langes Schmelzen mit Kali verträgt, und sich insoferne der Protocatechusäure ähnlich verhält, von welcher wir dasselbe schon früher beobachtet hatten. (Auch Salicylsäure läfst langes Schmelzen mit Kali unverändert.)

Von der Substanz, die wir im Vorstehenden mit *b* bezeichnet haben, die bei dem Auflösen der rohen Krystallisation der eben abgehandelten Säure zurückbleibt, erhielten wir immer nur so kleine Mengen, dafs wir bis jetzt etwas Bestimmtes über ihre Natur und Formel nicht mittheilen können.

Sie ist sehr schwerlöslich, kann aber doch aus verdünntem Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Unter ihren Reactionen ist eine, die sie besonders kennzeichnet. Sie giebt mit Eisenchlorid eine intensive schön rothe Färbung und ähnelt überhaupt jener Verbindung, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Dr. Gilm als Zersetzungsproduct des Berberins erhalten hat, und welches mit der Opiansäure homolog zu sein scheint. Wir haben auch Analysen vor uns, welche dieser Ansicht günstig sind. Inzwischen enthalten wir uns vorläufig eines bestimmten Urtheiles. Wir hoffen später auf den Körper zurückzukommen, der sich auch, leider in eben so kleinen Mengen nur, bei der Zersetzung des Drachenblutes und Gummigutts erhalten läfst.

Neben diesen drei bisher abgehandelten Substanzen befindet sich unter den Zersetzungsproducten des Benzoëharzes auch noch Brenzcatechin.

Wir fanden es in den Mutterlaugen, aus welchen die rohe Paraoxybenzoësäure herauskrystallisirt war. Die Mutterlaugen, die noch eine sehr intensive Färbung mit Eisenchlorid geben, dicklich und nicht leicht krystallisirbar sind, geben dasselbe an Aether ab, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron abgesättigt hat. Die letzten Reste der übrigen Verbindungen und die kleinen Mengen von Essigsäure, die noch in diesen Mutterlaugen sich befinden, bleiben so in der wässerigen Flüssigkeit. Das Rohproduct, durch Destillation gereinigt, hatte alle Eigenschaften des Brenzcatechins und vollständig seine Zusammensetzung.

0,2766 Grm. Substanz gaben 0,6654 Kohlensäure und 0,1360 Wasser.

	berechnet		gefunden
Θ_6	72	65,5	65,6
H_6	6	5,5	5,5
Θ_2	32	—	—
	110.		

Was die Mengenverhältnisse der untersuchten Substanzen angeht, so erhielten wir aus Einem Pfund Harz etwa 28 Grm. der Säure $C_{14}H_{12}\Theta_7$, 6 bis 8 Grm. Paraoxybenzoësäure, 3 Grm. Brenzcatechin und 10 bis 12 Grm. Benzoësäure. Diese Mengen sind nicht unbeträchtlich, wenn man berücksichtigt, dafs von der Benzoë beim Behandeln mit Kali und Absättigen der Schmelze mindestens die Hälfte als unzersetztes Harz sich wieder ausscheidet.

Drachenblut.

Wir haben zwei Sorten dieses Harzes untersucht, dasjenige, welches in Stücken, und jenes, welches in Stangen im Handel vorkommt, konnten aber nicht ermitteln, von welcher Stammpflanze dieselben gewonnen waren. (Bekanntlich werden als Drachenblut liefernd Calamus draco, Dracena draco und Pterocarpus draco genannt.) Gewifs ist, dafs die verschiedenen Sorten bei der von uns eingeschlagenen Verfahrungsweise quantitativ wenigstens verschiedene Resultate geben. — Das Rohmaterial haben wir zuerst durch Auflösen in Weingeist, Abdestilliren der Tinctur und Ausfällen des Destillationsrückstandes mit Wasser gereinigt.

Wir wollen gleich bemerken, dafs in einem Falle das Hauptproduct der Zersetzung aus Paraoxybenzoësäure, in einem anderen aus Phloroglucin bestand. In diesem letzteren Falle erhielten wir fast gar nichts von dieser Säure, dagegen war die Ausbeute an Phloroglucin merkwürdig grofs. Ein Civilpfund gereinigten Harzes gab circa 40 Grm. rohes Phloroglucin, daneben etwa 20 Grm. Benzoësäure, aufserdem fanden sich kleine Mengen von Oxalsäure, und in jenem Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure über die des Phloroglucins überwog, auch nicht unbeträchtliche Mengen der früher beschriebenen combinirten Säure $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_{7}$, nebst Spuren des Körpers mit der rothen Eisenreaction, den wir beim Benzoëharz gleichfalls schon genannt haben. Endlich gab jene Harzsorte, welche so viel Phloroglucin geliefert hatte, noch eine geringe Menge eines neuen Körpers *c*, während die Säure $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_{7}$ nur in Spuren vorhanden war.

Im ersteren Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure überwiegend war, wurde die rohe Krystallmasse, wie sie unmittelbar aus den ätherischen Auszügen erhalten war, in Wasser gelöst und mit Bleizucker behandelt. Aus dem

Niederschlage wurde wie früher die Säure $C_{14}H_{12}O_7$ erhalten, daneben kleine Mengen des Körpers mit der rothen Eisenreaction.

Die Analysen der ersteren bei 120° getrockneten Säure gaben :

			Mittel der Säure aus Benzoë
C	57,0	57,0	57,2
H	4,3	4,5	4,2.

Die lufttrockene Substanz verlor 10,8 pC. Wasser.

Alle Reactionen und sonstigen Verhältnisse liefsen nicht verkennen, dafs diese Säure mit der aus Benzoë erhaltenen identisch sei. Aus der vom Bleiniederschlage abgelaufenen Flüssigkeit wurde, nach dem Entbleien derselben, die Paraoxybenzoësäure, die Benzoësäure und das Phloroglucin erhalten.

Daneben befindet sich auch noch in ihr eine gewisse Menge der früher erwähnten gemischten Säure. Aus der rohen Krystallisation entfernt man zunächst die Benzoësäure durch Schwefelkohlenstoff, löst hierauf den Rückstand wieder in Wasser, fällt mit Bleizucker (wodurch man den Rest von $C_{14}H_{12}O_7$ auslöst), filtrirt, entbleit das Filtrat mit Schwefelsäure, sättigt es mit Soda ab und schüttelt es mit Aether aus, der das Phloroglucin aufnimmt. Die ausgeschüttelte wässerige Flüssigkeit wird jetzt wieder angesäuert und derselben durch neuen Aether die Paraoxybenzoësäure entzogen.

Die Reinigung derselben so wie die des Phloroglucins geschah nach schon früher angeführten Methoden. Die Identität dieser Producte wurde durch sorgfältige vergleichende Reactionen und Analysen festgestellt. Das getrocknete Phloroglucin gab :

		$C_6H_6O_3$ berechnet.
C	57,0	57,1
H	4,9	4,8

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 22,1 pC. Wasser; berechnet 22,2 pC.

Die Paraoxybenzoësäure ergab getrocknet folgende Zahlen :

C	60,9	60,9 } berechnet.
H	4,5	4,3 }

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 11,3 pC. Wasser; berechnet 11,5 pC.

Mit *c* haben wir vorhin einen Körper bezeichnet, der in einem zweiten Versuche gefunden wurde.

Die Hauptmasse des Phloroglucins, die aus dem ätherischen Auszuge auskrystallisirt war, wurde abgeprefst, die Mutterlauge wie gewöhnlich mit essigsaurem Blei behandelt, der sehr geringe Niederschlag, der von der Säure $\mathrm{G_{14}H_{12}\Theta_7}$ oder von Protocatechusäure herrührte, abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Blei befreit und wieder eingedampft. Es krystallisirte nun noch eine gewisse Menge von Phloroglucin und Benzoësäure und als auch diese wieder entfernt waren, bildete sich in der dicklichen Mutterlauge eine neue Krystallkruste von grofser Löslichkeit in kaltem Wasser, die dadurch nach vielem Umkrystallisiren von den letzten Resten von Phloroglucin und Benzoësäure befreit werden konnte, die ihr Anfangs noch beigemischt waren. Behandeln mit Kohle lieferte zuletzt die Substanz auch farblos. Ihre Menge war nicht grofs, und durch die langen Reinigungsoperationen verringerte sie sich so, dafs sie zuletzt nur zu wenigen analytischen Versuchen hinreichte. Sie giebt krümliche efflorescirende Krystallvegetationen, die man unter dem Mikroscope als feine Nadeln erkannte. Sie ist von schwach bitterem Geschmacke, sehr löslich, schon in kaltem Wasser, neutraler Reaction, nicht fällbar durch Metallsalze, und giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue, aber nicht sehr intensive und bald mifsfarbig werdende Färbung. Sie reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd und ebenso eine Lösung von Silbernitrat beim Erwärmen.

Sie erstarrt nach dem Schmelzen strahlig-krystallinisch und scheint zum Theil wenigstens sublimirbar zu sein.

Ihr Gewicht vermindert sich bei 120° so wenig, dafs man sie für krystallwasserfrei ansehen mufs.

Die Verbrennungen gaben :

I. 0,3007 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,6548 Kohlensäure und 0,1602 Wasser.

II. 0,2908 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,6284 Kohlensäure und 0,1486 Wasser; in Procenten :

	I.	II.
C	59,4	59,0
H	5,9	5,7

Diesen Zahlen entspricht am besten die Formel : $C_9H_{10}O_4$, die auch die der Everninsäure und der Veratrumsäure ist.

	berechnet		Mittel der Versuche
C_9	108	59,3	59,2
H_{10}	10	5,5	5,8
O_4	64	—	—
	182.		

Wir vermutheten, sie möchte vielleicht : $\left.\begin{matrix} C_7H_4O_2 \\ H \, . \, C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ der Aether der Protocatechusäure sein, dessen Bildung während der Operationen mit Aether bei Gegenwart von Schwefelsäure (und wohl auch von Salzsäure, die von dem Chlorkaliumgehalte des käuflichen Aetzkali's herrühren konnte) möglich gewesen wäre.

Allein wir konnten durch neues Schmelzen mit Kali daraus keine Protocatechusäure abscheiden.

Die Substanz ist aber dadurch zerlegbar in einen durch Bleizucker fällbaren und einen davon nicht gefällten Körper. Der Versuch mufste mit so geringen Mengen an Material angestellt werden, dafs die Producte nicht näher untersucht werden konnten. Die Substanz aus dem Bleisalze gab mit Eisenchlorid eine röthliche Farbenreaction; diejenige aus der abgelaufenen Flüssigkeit war leicht krystallisirbar, süfs und etwas bitter zugleich und könnte leicht Phloroglucin enthalten. Ihre Lösung wurde von Eisenchlorid gebläut *).

*) Die ursprüngliche Substanz läfst sich mit Brom in eine in Wasser unlösliche, aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung überführen, welche 64,5 pC. Brom enthielt. Die Formel $C_9H_6Br_4O_4$ verlangt 64,3 pC. Brom.

Die unter den Zersetzungsproducten des Drachenblutes angeführte Oxalsäure befindet sich in dem Salzrückstand, den man durch Abdampfen der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit erhält. Wir haben diesen mit Weingeist ausgezogen, aber aufser der Oxalsäure nur spurenweise das erhalten, was wir schon im ätherischen Auszuge gefunden hatten.

Aloë;

von *H. Hlasiwetz.*

Die verwendete Drogue war Socotora Aloë, die sich in heifsem Wasser vollständig löste.

Eine vorausgehende Reinigung des Rohmaterials ist (obwohl sie einmal vorgenommen wurde) hier kaum nöthig, und ändert nichts an dem Verlauf der Erscheinungen und den erhaltenen Producten.

Das Schmelzen mit Kali mufs wegen des Schäumens sehr gut überwacht werden und wurde fortgesetzt, bis der Schaum stark einsank, was (bei Anwendung von 10 Loth Aloë) nach etwa einer halben Stunde der Fall war.

Der ätherische Auszug der durch Absättigen und Filtriren der Schmelze erhaltenen Flüssigkeit giebt bei angemessener Concentration sehr bald eine bedeutende Krystallisation von *Paraoxybenzoësäure.* Ein Pfund Aloë lieferte an 34 Grm. Rohproduct, und sie ist gewifs das beste Material, sich schnell eine gröfsere Menge dieser Säure zu bereiten. Es war leicht, sich nach der Reinigung derselben von ihrer Identität mit der aus Benzoë und Drachenblut erhaltenen zu überzeugen.

Die Analysen gaben auch ganz übereinstimmende Resultate :

I. 0,318 Grm. Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0,7100 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

II. 0,3165 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,701 Kohlensäure und 0,125 Wasser.

III. 0,4145 Grm. lufttrockener Substanz verloren 0,0484 Wasser.

	$C_7H_6O_3$	I.	III.
C	60,9	60,8	60,5
H	4,3	4,4	4,3

Der gefundene Krystallwassergehalt betrug 11,6 pC. Berechnet ist 11,5 pC.

Das *Silbersalz* gab 43,9 pC. Silber, statt 44,1 (berechnet). — Das Krystallisationsvermögen der Säure ist so grofs, dafs nur Spuren derselben in den Mutterlaugen sich befinden, wenn sie mehrere Tage stehen gelassen werden.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Bleizuckerlösung fällt ein brauner, backender Niederschlag, der im Wesentlichen nichts ist, als durch etwas harzige Substanz verunreinigtes *oxalsaures Bleioxyd.*

Die von diesem abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit enthält nun noch einen zweiten interessanten Körper, dessen Vorkommen unter den Zersetzungsproducten eines Harzes nur darum weniger auffällig ist, als früher bei dem Galbanum eine, dem Orcin homologe Verbindung gefunden worden war. *Der aus der Aloë erhaltene Körper ist nämlich nichts anderes, als Orcin selber.*

Man gewinnt es, indem man die bis zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit entweder direct der Destillation unterwirft, oder durch Ausschütteln derselben mit Aether, nachdem man zuvor mit Soda abgesättigt hat. Der letztere Weg liefert das Product schneller rein, während das auf dem ersteren gewonnene leicht Spuren von Paraoxybenzoësäure enthalten kann, und aufserdem von einem, gleichzeitig gebildeten öligen Nebenbestandtheil getrennt werden mufs.

Nachdem man bei der Destillation die ersten, wässerigen, viel Essigsäure enthaltenden Parthien gesondert aufgefangen hat, destillirt ein Oel, welches in flachen Schalen sehr bald krystallinisch erstarrt.

Die Masse löst sich in lauem Wasser mit Hinterlassung dicker öliger Tropfen. Die Lösung, durch nasse Filter so lange filtrirt, bis sie vollkommen klar ist, und auf dem Wasserbade stark eingeengt, erstarrt in kurzer Zeit zu einem Brei nadelförmiger Krystalle.

Diese wurden zuerst in Leinwand, dann zwischen Papier in einer Schraubenpresse abgeprefst und neuerdings aus einem Retörtchen destillirt.

Anfangs entwich das Krystallwasser, weiterhin destillirte die Substanz wasserfrei, als farbloses erstarrendes Oel, mit Hinterlassung eines ganz geringen braunen Rückstandes. Spuren von Paraoxybenzoësäure entfernt man durch Auflösen des Destillats in Wasser, Versetzen der Lösung mit kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction, und Ausschütteln derselben mit Aether.

In der ätherischen Lösung hat man dann das Orcin, welches aus derselben in bekannter Weise leicht gewonnen werden kann.

Das Pfund Aloë lieferte 10 bis 11 Grm. reine Substanz, der keine von allen den Eigenschaften fehlte, die man vom Orcin kennt.

Sie krystallisirte mit 2 Mol. Krystallwasser, und bei der Analyse der entwässerten wurden Zahlen erhalten, die genau der Formel $Є_7H_8Θ_2$ entsprachen.

I. 0,332 Grm. krystallisirter Substanz verloren bei 100° 0,042 Wasser.

I. 0,352 Grm. wasserfreier Substanz gaben 0,8715 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

		berechnet	gefunden
$Є_7$	96	67,7	87,5
H_8	8	6,5	6,6
$Θ_2$	32	—	—
	136.		

		berechnet	gefunden
$Є_7H_8Θ_2$	136	—	—
$H_2Θ$	18	12,6	12,6
	154.		

Es wurde ferner die Bromverbindung dargestellt und in ihr 65,7 pC. Brom gefunden, während die Rechnung 66,5 pC. verlangt.

Auch die von de Luynes*) zuletzt beschriebene Verwandlung des Orcins durch salpetersaure Dämpfe in einen sich mit rother Farbe lösenden Körper, sowie die Verbindungsfähigkeit mit schwefelsaurem Chinin wurde bestätigt gefunden **).

Es wäre möglich, dafs die Paraoxybenzoësäure und das Orcin Zersetzungsproducte der Aloëresinsäure Kosmann's ***) sind :

$$\underbrace{C_{15}H_{16}O_7}_{\text{Aloëresinsäure}} + O = \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Paraoxybenzoësäure.}} + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + CO_2 + H_2O$$

Es wird aber erst am Schlusse dieser Untersuchung, bei welcher sich Herr J. Malin auf das Dankenswertheste betheiligt hat, angemessen sein, hierüber eine bestimmte Ansicht auszusprechen.

Für diesmal mag nur noch eine tabellarische Zusammenstellung die bis jetzt gekannten Bestandtheile und Zersetzungsproducte einiger Harze überschaulich machen.

---

*) Diese Annalen CXXX, 31.

**) Diese Verbindung, die de Luynes nur als ein festwerdendes Oel beschreibt, wurde übrigens in schönen Krystallen erhalten, wenn das angewendete Orcin ganz rein war.

Beim Vermischen von nicht allzu concentrirter Lösung desselben mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Chinin, die mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, trübte sich zuerst die Flüssigkeit, wurde auf weiteren Zusatz der Chininlösung aber wieder klar, und bald darauf begannen sich kleine concentrisch gruppirte Nadeln zu bilden; bei Anwendung von nicht ganz reinem Orcin schied sich die Verbindung ölig aus.

***) Chem. Centralblatt 1864, 345.

Guajakharz	Drachenblut	Benzoë	Galbanum	Aloë
enthält	*enthält*	*enthält*	*enthält*	*enthält*
$C_{20}H_{26}O_2$ Guajakharzsäure	$C_{20}H_{20}O_2$ (?) (in Aether lösl. Harz nach Johnston)	$C_{35}H_{34}O_7$ α-Harz (?) $C_{20}H_{40}O_{4,5}$ β-Harz (?) $C_{15}H_{20}O_{2,5}$ γ-Harz (?) $C_{32}H_{30}O_6$ Benzoëzimmtsäure $C_7H_6O_2$ Benzoësäure	$C_{20}H_{26}O_3$ (?) Harz $C_{10}H_{16}$ Galbanumöl (Gummi)	$C_{17}H_{18}O_7$ Aloïn $C_{15}H_{16}O_7$ Aloëresinsäure
giebt trocken destillirt	*giebt trocken destillirt*	*giebt trocken destillirt*	*giebt trocken destillirt*	*giebt trocken destillirt*
$C_{19}H_{22}O_3$ Pyroguajacin $C_8H_{10}O_2$ Kreosot $C_7H_8O_2$ Guajacol C_5H_8O Guajacen	C_8H_8 Metastyrol C_7H_8 Toluol $C_7H_6O_2$ Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ Benzoësäure C_6H_6O Phenylalkohol	$C_{20}H_{30}O$ *) $C_6H_4O_2$ Umbelliferon	$C_8H_{12}O_2$ Aloïsol
mit Kali oxydirt	*mit Kali oxydirt*	*mit Kali oxydirt*	*mit Kali oxydirt*	*mit Kali oxydirt*
$C_9H_{10}O_3$ *) $C_7H_6O_4$ Protocatechusäure	$C_{14}H_{12}O_7$ { Paraoxybenzoësäure-Protocatechusäure $C_9H_8O_5$ (?) *) $C_7H_6O_2$ Benzoësäure $C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure $C_7H_6O_4$ Protocatechusäure $C_6H_6O_3$ Phloroglucin	$C_{14}H_{12}O_7$ $C_9H_8O_5$ (?) $C_7H_6O_2$ Benzoësäure $C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure $C_7H_6O_4$ Protocatechusäure $C_6H_6O_2$ Oxyphensäure	$C_6H_6O_2$ Resorcin	$C_7H_8O_2$ Orcin $C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure
*) Diese Annal. CXXX, 353.	*) Körper mit der rothen Eisenreaction.		*) Diese Annal. CXIX, 263.	

Ueber die Constitution des Salmiaks und über die Dampfdichten;

von *H. Sainte-Claire Deville* *).

Ich habe gezeigt **), dafs bei dem Zusammenbringen von Chlorwasserstoffgas und von Ammoniakgas bei 360° Wärme entwickelt wird, und dafs sich also diese beiden Gase bei einer Temperatur verbinden, bei welcher die Dampfdichte des Salmiaks einer Condensation des Aequivalentgewichts desselben auf 8 Vol. entspricht.

Wanklyn und Robinson ***) haben gegen die von mir aus diesem Versuche gezogenen Schlufsfolgerungen eingewendet, dafs, da die Gase in meine Apparate bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet wurden, die unter diesen Umständen entwickelte Wärme den Zersetzungspunkt des Salmiaks übersteigen konnte. Die Antwort auf diesen Einwand war leicht; sie ist in Wurtz' „Vorlesungen" †) gegeben, auf welche ich verweise. Doch kam es mir darauf an, meine Bestimmungen unter Umständen zu wiederholen, wo die Gase vor ihrer Vereinigung auf 360° erhitzt seien, um alle Unsicherheit zu beseitigen und nur den Versuch sprechen zu lassen. Ich habe folgendes Verfahren angewendet.

Ein kleiner, aus Glas geblasener Ballon von 100 bis 200 Cubikcentimeter Inhalt ist von zwei Glasröhren, von mehr als 2 Meter Länge, umgeben, welche in der Art schneckenförmig gewunden sind, dafs zwischen ihnen und dem Ballon nur sehr wenig Zwischenraum ist. Diese Röhren, welche über den

*) Compt. rend. LIX, 1057.

**) Diese Annalen CXXVII, 115.

***) Vgl. diese Annalen CXXVII, 280.

†) Leçons professées en 1863 à la Société chimique; p. 77.

Hals des Ballon's emporragen, sind an den unteren Theil desselben angeschmolzen. Der ganze Apparat ist in ein cylindrisches Gefäfs von Eisen (eine abgeschnittene Quecksilberflasche) getaucht, in welchem der Dampf von siedendem Quecksilber circulirt und also eine constante Temperatur von 360^0 erhalten ist. Durch die eine der Schlangenröhren strömt stetig trockenes Chlorwasserstoffgas, etwa 20 bis 25 Liter in der Stunde und ohne Druck. Ein sehr wenig wiegendes Luftthermometer zeigt die Temperaturveränderungen an. Wenn die Temperatur constant geworden ist, läfst man durch die zweite Schlangenröhre einen Strom von trockenem Ammoniakgas mit derselben Geschwindigkeit und mit derselben Temperatur, wie sie das Chlorwasserstoffgas hat, in den Ballon treten, und man sieht sofort das Thermometer eine solche Temperaturerhöhung angeben, dafs dem Beobachter darüber gar kein Zweifel bleiben kann.

Wenn man den Ammoniakstrom unterbricht und wieder herstellt, so sieht man nach einander die Temperatur sinken und steigen; aber die Erscheinung verliert sehr rasch an Deutlichkeit, weil die beiden Schlangenröhren sich sehr schnell mit Salmiak, der in den kalten Theilen derselben condensirt wird, füllen, sobald die beiden Gase nicht in Bewegung sind.

Das Luftthermometer, dessen ich mich bediente, war in folgender Art construirt. Ein aus sehr dünnem Glase bestehendes kleines cylindrisches Reservoir, dessen Höhe dem Durchmesser des Ballons gleich war, wurde durch Anschmelzen mit einem kleinen Capillarrohr vereinigt, welches seinerseits an ein fast capillares und mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Manometerrohr angeschmolzen war. Eine kleine Tubulatur, hergestellt durch Ausziehen des Capillarrohres oberhalb des Manometerrohres, erlaubte, das Innere des Thermometer-Reservoirs mit der äufseren Luft communi-

ciren zu lassen. Wenn zu vermuthen war, dafs der in dem Quecksilberdampf befindliche Ballon eine gleichmäfsige Temperatur angenommen habe, wurde diese Communication durch Zuschmelzen des ausgezogenen Röhrchens mittelst des Löthrohres unterbrochen. Dann wurde der Stand der Schwefelsäure notirt und es liefs sich constatiren, dafs in dem Augenblick, wo das Ammoniakgas in den Ballon kam, der Stand der Schwefelsäure sich veränderte und zwar in 2 bis 3 Minuten um mehrere Centimeter.

Prof. Pebal von Lemberg, welcher bei der Anstellung dieses Versuchs zugegen war, bemerkte sehr richtig, dafs die unter diesen Umständen entwickelte Wärmemenge nicht einmal die ganze Wärmemenge ist, welche der Chlorwasserstoff und das Ammoniak bei ihrer vollständigen Vereinigung entwickeln könnten; denn die Zerfallungs-Tension des Salmiaks ist bei dieser Temperatur eine schon sehr merkliche, wie dies aus dem von Pebal ausgeführten schönen und belehrenden Versuch hervorgeht.

Than *) hat kürzlich Beobachtungen veröffentlicht, welche er angestellt hat unter Anwendung eines sehr hübsch combinirten und anscheinend eine bestimmte Entscheidung der Frage gebenden Apparates. Er wendet ein mit Ammoniakgas gefülltes Rohr an, welches durch die Strahlung eines Ofens erhitzt wird und mit seinem unteren Ende in eine Quecksilberwanne taucht. In diesem Apparat befindet sich ein zweites Rohr mit Chlorwasserstoffgas, von demselben Volum, bei derselben Temperatur und unter demselben Druck (welchen Bedingungen mittelst einer sehr sinnreichen Einrichtung genügt werden kann). Zerbricht man das mit Chlorwasserstoffgas gefüllte Rohr, so bemerkt man keine Volumänderung, also kein Sinken des Quecksilbers, und Than

*) Diese Annalen CXXXI, 129.

schliefst hieraus, dafs keine Wärmeentwickelung statt hat, wenn Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas bei etwa 350° zusammentreten.

So sinnreich dieser Apparat ist, scheint er mir doch in mehreren wesentlichen Punkten nicht zu genügen. Erstlich mufs die Temperatur im Innern eine ganz constante sein, was schwierig zu erhalten und zu bemessen ist *). Es lassen sich auch nicht die Veränderungen des Volums ganz vermeiden, welche auf dem Verdampfen des bis nahe zu seinem Siedepunkt erhitzten Quecksilbers beruhen. Die Masse der Gase ist im Verhältnifs zu der Masse des äufseren und des inneren Glasrohrs so klein, dafs die ganze Wärmemenge, welche nur klein sein kann, sofort durch die Wandungen absorbirt wird. Endlich können wohl die beiden Gase wegen der Verschiedenheit ihrer specifischen Gewichte (welche sich wie 1 zu 2,7 verhalten) lange Zeit getrennt in dem Rohre bleiben, bevor ihre Vereinigung, die ohnehin nur mit geringer Energie vor sich geht, vollständig statt hat. Sobald aber diese Vereinigung nicht eine ganz rasche ist, kann sie nicht eine wahrnehmbare Wärmewirkung hervorbringen.

Gerade mit Rücksicht hierauf trug ich dafür Sorge, den Gefäfsen nur sehr wenig Masse, den Gasströmen eine grofse Ausgiebigkeit (aber ohne Druck) zu geben und die Gase in dem Apparat durch die Bewegung, die das eine in das andere bringt, sich mischen zu lassen, um eine merkliche Temperaturerhöhung zu erhalten. Der selbst unter diesen Umständen beobachtete Werth ist vielleicht nur sehr klein im

---

*) Man kann das, das Ammoniakgas enthaltende Rohr einem Luftthermometer vergleichen, welches auf das Reservòir reducirt ist. Es ist also ein sehr wenig empfindliches Instrument, namentlich wenn die Quecksilberhöhe nicht ganz unveränderlich ist und durch ihre Veränderlichkeit den direct mefsbaren Ausdehnungseffect vermindert.

Verhältnifs zu demjenigen, welchen man erhalten würde, wenn die Wandungen des Ballons und des Reservoirs keine merkliche Masse hätten und wenn der an ihrer äufseren Oberfläche sich immer erneuernde Quecksilberdampf nicht in Wirklichkeit für die im Innern sich vereinigenden Gase eine Ursache der Abkühlung wäre. Man sieht, welche Schwierigkeiten mit solchen Bestimmungen verknüpft sind. Ich hoffe, ohne jedoch allzu sicher darauf zu rechnen, sie streng ausgeführt zu haben.

Ich gebe die Thatsachen wie ich sie beobachtet habe, ohne vorgefafste Ansichten. Die Leser werden wohl annehmen, dafs ich mir im Verlauf der zehn Jahre, welche ich den auf die Wärme bezüglichen Arbeiten gewidmet habe, eine Theorie zur Aneinanderreihung und Erklärung der Resultate gebildet habe. Diese Theorie, so unvollkommen sie auch ist, und meine Arbeiten über das Zerfallen führten mich natürlich zu der Ansicht, dafs die auf 8 Vol. condensirten Körper unter den Umständen, unter welchen man ihre Dampfdichte bestimmt, wirklich zersetzt seien. Aber unbestreitbare, von mir bereits veröffentlichte Thatsachen haben mich in meinen Schlufsfolgerungen vorsichtiger gemacht; Andere, kühner, haben diese Bedenken nicht gehabt. Ich wünsche aufrichtig, dafs sie Recht haben mögen; aber ich verlange, dafs sie es beweisen und ich werde mich dann gerne ihrer Ansicht anschliefsen.

So vermuthet Wurtz*), zur Beseitigung der Folgerungen aus den den Salmiak betreffenden Thatsachen, dafs zwei Gase wie Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas durch ihre Berührung Wärmeentwickelung hervorbringen können, ohne dafs man defshalb anzunehmen brauche, dafs sie sich verbinden. Wurtz erinnert zur Unterstützung seiner Ansicht

---

*) Leçons professées en 1863 à la Société chimique; p. 78.

an die Versuche von Favre, welche beweisen, dafs man fast bis in das Unendliche Wasser zu verdünnter Schwefelsäure setzen kann, ohne dafs Wärmeentwickelung aufhört, und er fügt hinzu, dafs man nicht bis in das Unendliche chemische Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser annehmen könne. Er ist versucht, hier eine Erscheinung einer neuen Ordnung, verschieden von der wahren chemischen Verbindung, zu sehen, welcher er die Vereinigung des Chlorwasserstoffgases und des Ammoniakgases unter Wärmeentwickelung vergleicht. Aber die Erwärmung, welche bei dem Mischen von Schwefelsäure und Wasser statt hat, ist eine nothwendige Folge von der Veränderung ihrer specifischen Gewichte oder der Contraction. Man ersieht selbst, aus den von mir hierüber veröffentlichten Untersuchungen *), wenn man die dieser Contraction als Function des specifischen Gewichtes, der specifischen Wärme und des Ausdehnungs-Coëfficienten solcher Gemische entsprechende Temperatur berechnet, dafs bei dieser Erscheinung ein Verlust an lebendiger Kraft statt hat, welcher ein erheblicher Bruchtheil der ganzen lebendigen Kraft ist.

Wir wissen in keiner Weise, was eigentlich die chemische Verbindung ist, und wir wissen selbst nicht, was sie wesentlich von der Auflösung unterscheidet; aber wir können sie immer durch eine Zustands-Aenderung characterisiren. Die Zustands-Aenderung giebt sich kund durch neue chemische oder physikalische Eigenschaften, welche die Verbindung von einem blofsen Gemische unterscheiden lassen. Es ist sogar das negative Resultat bei der Aufsuchung solcher Eigenschaften, was der Erkenntnifs der wahren Natur der Luft zu Grunde liegt. Jene Zustands-Aenderung ist meistens von dem Freiwerden latenter Wärme begleitet, was die Verbin-

*) Compt. rend. L, 537.

dung der Verdichtung von Dämpfen nähert; aber sie kann auch von der Absorption latenter Wärme oder Temperatur-Erniedrigung begleitet sein, wie diefs der Fall ist für die Körper, welche ich (um die Bildung eines neuen Wortes zu vermeiden) als *explosive* bezeichnet habe, wie z. B. das Stickoxydul, die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des Chlors, den Chlorstickstoff, welche sich immer bei dem Zusammenkommen ihrer Elemente im Entstehungszustande bilden und welche bei ihrer Zersetzung Wärme frei werden lassen. Auch organische Verbindungen gehören oft in diese Categorie, wie diefs aus den Untersuchungen Berthelot's über die Ameisensäure hervorgeht *). Dafs die Temperatur steigt oder sinkt oder gar keine Wärmewirkung bemerkbar ist, beweist Nichts dafür oder dagegen bezüglich der Frage, ob Verbindung statt habe. Die unter Contraction sich bildenden Gemische von Schwefelsäure und Wasser, die Auflösungen wie sie in der Mehrzahl der Fälle stattfinden, geben dafür hervorstechende Beispiele ab. Aber wenn zwei Gase sich zu einem gasförmigen Product und doch unter Wärmeentwickelung vereinigen, beruht dieses Freiwerden latenter Wärme nothwendig auf einer Zustands-Aenderung, und ich weifs nicht, wie man, nach den Ansichten welche wir über

*) Dasselbe gilt für die Wärmeerscheinungen, welche bei der Trennung der Elemente während der Gährung statthaben und an die Pasteur noch vor Kurzem erinnert hat. Ich kann jetzt schon ungefähr die Verhältnisse voraussagen, in welchen man die Lösungen von Alkohol und von Kohlensäure mischen müfste, um Glucose in der Art wieder entstehen zu lassen, dafs man der letzteren nur die in den Lösungen fixirte latente Wärme liefere und dafs man voraussetzen dürfe, es lasse sich (was wir noch nicht können) darin das unbeständige Gleichgewicht der Molecule hervorrufen, welches den Entstehungszustand ausmacht. Ich werde auf diesen Gegenstand bei der Mittheilung weiterer Versuche bald zurückkommen.

die Natur der Gase haben *), das Product der Vereinigung anders als eine Verbindung nennen könnte.

Bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft ist es das Verständigste, geduldig die Thatsachen zu untersuchen, welche mit unbekannten Ursachen in Beziehung stehen, ohne bezüglich der letzteren vorgefafsten Meinungen sich hinzugeben, und hauptsächlich, ohne Hypothesen zu machen.

Um die auf die Dampfdichten bezüglichen Thatsachen zusammenzufassen hebe ich hervor, dafs erfahrungsgemäfs gewissen Körpern, für beträchtliche Temperatur-Intervalle welche bis zu 1000° betragen können, eine Condensation auf 8 Volume für das *jetzt für sie angenommene* Aequivalentgewicht zukommt; dafs nach der Ansicht ausgezeichneter Chemiker diese Körper ohne Ausnahme wahre Gemische sind, in Folge des Zerfallens in ihre Bestandtheile; dafs endlich keinem einfachen oder zusammengesetzten Körper, *für die jetzt angenommenen Aequivalentgewichte*, eine Condensation auf 1 oder 8 Vol. zukommen könne. Das ist eine Hypothese, welche ihre Vertreter beweisen müssen, und an uns ist es abzuwarten, dafs dieser Beweis in einer keinen Widerspruch zulassenden Weise geführt werde; dann werde ich sie sofort annehmen.

Bis dahin möchte ich, aufser anderen Schwierigkeiten, namentlich folgende Punkte zur Erledigung denen vorlegen, welche jene Hypothese bezüglich der s. g. abnormen Dampfdichten vertheidigen.

1) Der Schwefelwasserstoff bildet mit Ammoniak zwei bestimmte, krystallisirbare und flüchtige Verbindungen, das Schwefelammonium NH_4S und das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium NH_4S, HS.

Das Schwefelammonium repräsentirt 4 Vol. Dampf; seine

*) Bei den Gasen hat Nichts der Auflösung Vergleichbares statt.

Verdichtung ist = $^1/_3$; Schwefelwasserstoff und Ammoniak verbinden sich also und bleiben verbunden bei der Temperatur (100° z. B.), bei welcher man die Dampfdichte bestimmt.

Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium repräsentirt 8 Vol. Dampf; bei ihm ist die Verdichtung = 0. Nimmt man an, dafs bei der Temperatur, bei welcher man für es die Dampfdichte bestimmt (100° z. B.), es in seine Bestandtheile zerfallen sei, so müfste man voraussetzen, dafs es sich zu Ammoniak und Schwefelwasserstoff, NH_3 und 2 HS, zersetzt habe, welche beiden Körper in diesen Mengen 8 Vol. geben. Aber bei dieser Temperatur könnte es nur zu Schwefelammonium NH_4S und Schwefelwasserstoff $\dot{H}S$ zerfallen, welche beiden Körper in diesen Mengen 6 Vol. geben. Wenn also das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium sich in seinem eigenen Dampfe zersetzte, so müfste es 6 Vol. geben. Aber erfahrungsgemäfs giebt es 8 Vol.; also zersetzt es sich nicht; also hat es auch keine *abnorme* Dampfdichte.

2) Wenn uns die Kohlensäure, die schweflige Säure, die Essigsäure, der Schwefel, das Selen, das Tellur und so viele andere und jetzt gut bekannte Körper eine mit der Temperatur sich ändernde Dampfdichte ergeben, so beruht diefs darauf, dafs ihre Ausdehnungs-Coëfficienten für steigende Temperaturen abnehmen, bis sie zu dem Minimalwerth 0,00366, dem dem Wasserstoff z. B. zukommenden, erniedrigt sind; die Untersuchungen von Regnault, von Cahours, von Troost und mir geben dafür zahlreiche Beweise.

Man hat sich auf diese von Cahours entdeckte Veränderlichkeit der Dampfdichten gestützt, um der Hoffnung Raum zu lassen, dafs die für gewisse atomistische Theorieen unbequemen Dampfdichten, wie die des Phosphors und Arsens z. B., noch auf die Hälfte des jetzt für sie gefundenen

Werthes herabkommen könnten, wenn man sie für aufserhalb unseres jetzigen Bereiches liegende Temperaturen bestimmen könnte *). Wenn die Analogie, auf welche man sich stützt, gerechtfertigt ist, so müfste sie sich auch auf die Erscheinung der Veränderlichkeit der Ausdehnungs-Coëfficienten erstrecken; nun aber haben Troost und ich gezeigt, dafs innerhalb um 1000° von einander abstehender Temperaturen die Dampfdichte jener Elemente constant bleibt; der Ausdehnungs-Coëfficient dieser Dämpfe mufs also auch constant sein, wie der aller hinreichend stark erhitzten Dämpfe und der vollkommenen Gase. Anzunehmen, dafs ausnahmsweise dieser Coëfficient für Phosphor und Arsen von 0,00366 verschieden sei oder sein könne, damit diese Elemente nicht mehr 1 Vol. Dampf repräsentiren, ist eine mit allen Analogieen unverträgliche und bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft nicht zulässige Hypothese.

Ueber die Umwandlung des Valerals zu Amylalkohol;

von *A. Wurtz* **).

Friedel's Versuche ***) haben ergeben, dafs das durch Oxydation des Amylalkohols erhaltene Valeraldehyd sich bei der Einwirkung von im Entstehungszustand befindlichem Wasserstoff zu Amylalkohol umwandelt. Andererseits hat derselbe Forscher gezeigt, dafs das Aceton durch die Fixirung von Wasserstoff den Pseudo-Propylalkohol giebt. Es erschien mir somit von Interesse zu untersuchen, ob das durch Destillation

*) Vgl. Wurtz' Leçons, p. 56, wo man die von verschiedenen Forschern bezüglich dieser Frage ausgesprochenen Ansichten mit grofser Klarheit zusammengestellt findet.

**) Ann. chim. phys. [4] II, 441.

***) Diese Annalen CXXIV, 326. *D. R.*

des valeriansauren Baryums erhaltene Valeral bei der Fixirung von Wasserstoff Amylalkohol oder Pseudo-Amylalkohol (Amylenhydrat) gebe.

Ich habe Valeral dargestellt durch Destillation eines Gemenges von valeriansaurem und von ameisensaurem Baryum nach gleichen Aequivalenten. Durch fractionirte Destillation des Productes schied ich eine gewisse Menge von bei 108 bis 110° siedendem Valeral ab, dessen Zusammensetzung der Formel $G_5H_{10}\Theta$ entsprach :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	69,43	69,74
Wasserstoff	11,92	11,63.

Dieses Valeral wurde während 15 Tagen der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, welchem von Zeit zu Zeit kleine Mengen Wasser zugesetzt wurden. Als das Ganze nachher destillirt wurde, liefs sich eine kleine Menge einer zwischen 128 und 130° übergehenden Flüssigkeit abscheiden, die den characteristischen Geruch und auch nahezu die Zusammensetzung des Amylalkohols besafs :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	68,59	68,18
Wasserstoff	13,36	13,63.

Diese Flüssigkeit mischte sich mit Schwefelsäure unter Erwärmung und Bildung einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verdünnen derselben mit Wasser und Sättigen mit Baryt eine kleine Menge von krystallisirtem amylschwefelsaurem Baryum erhalten liefs.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das durch Vereinigung des Valerals mit Wasserstoff sich bildende Product nicht Amylenhydrat oder Pseudo-Amylalkohol ist, denn bekanntlich siedet der letztere bei 104° und giebt er leicht bei Einwirkung der Schwefelsäure Wasser aus, unter Umwandlung zu Kohlenwasserstoffen, die mit dem Amylen isomer sind.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

22) Ueber die bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure entstehenden Producte;

von *Robert Otto.*

Indem ich im Folgenden die Resultate meiner Untersuchung über die bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hippursäure entstehenden Producte zu geben beabsichtige, scheint es mir zweckmäfsig, von dem üblichen Verfahren abzuweichen und die Ergebnisse meiner Versuche in nuce *voranzuschicken*, weil ich glaube, dafs der Leser so leichter in den Stand gesetzt wird, den später zu beschreibenden Versuchen zu folgen.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure entstehen zwei wohl characterisirte Producte, von welchen das eine durch directe Addition von sechs Atomen Wasserstoff zu zwei Moleculen Hippursäure, das zweite aus diesem durch fernere Aufnahme zweier Atome Wasserstoff unter gleichzeitigem Austritt von einem Molecule Glycocoll sich bildet. Das erste Product, für welches ich den Namen *Hydrobenzursäure* vorschlage, hat demnach die Formel $\Theta_{18}H_{24}N_2\Theta_6$; seine Entstehung wird durch die folgende Gleichung angedeutet:

$$2\,\Theta_9H_9N\Theta_3 + 6\,H = \Theta_{18}H_{24}N_2\Theta_6$$

Das zweite Product ist $\Theta_{16}H_{21}N\Theta_4$ zusammengesetzt und entsteht aus der Hippursäure nach der Gleichung:

$$2\,\Theta_9H_9N\Theta_3 + 8\,H = \Theta_{16}H_{21}N\Theta_4 + \Theta_2H_5N\Theta_2.$$

Für diese Verbindung schlage ich den Namen *Hydrobenzylursäure* vor.

Die Hydrobenzylursäure entsteht aus der Hydrobenzursäure, ihrer Bildung geht die Bildung der letzteren voraus; hat man den nascirenden Wasserstoff lange genug einwirken lassen, so erhält man nur Hydrobenzylursäure. Diese ist das letzte Product, welches bei der Einwirkung von Natriumamalgam aus der Hippursäure entsteht.

Um Anhaltspunkte zu gewinnen für die Erklärung der Constitution dieser Verbindungen, schien mir zunächst das Studium ihres Verhaltens gegen Alkalien und Säuren in höherer Temperatur das meiste Interesse darzubieten; ich habe defshalb die Einwirkung dieser Agentien einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Ich mufs gleich hier bemerken, dafs es ungemein schwierig ist und überall nur möglich bei Anwendung grofser Quantitäten Materials, sich nach allen Richtungen hin ein vollständig klares Bild von den Vorgängen bei der Zersetzung und von den dabei auftretenden Producten zu verschaffen und diese durch analytische Belege zu fixiren, weil sowohl die Hydrobenzursäure und Hydrobenzylursäure an und für sich, als auch die bei ihrer Zersetzung auftretenden stickstofffreien Säuren äufserst wenig stabile Verbindungen sind, sich gleichsam unter der Hand schon weiter verändern.

Kocht man die Hydrobenzylursäure mit Alkalien bei möglichst vollständigem Abschlufs des Sauerstoffs, so zerfällt dieselbe in Glycocoll, Benzylalkohol und eine Säure, welche 4 Atome Wasserstoff mehr enthält, als die Benzoësaure, welcher ich den Namen *Hydrobenzoësäure* gebe. Die Einwirkung findet nach folgender Gleichung statt :

$$\underset{}{\Theta_{16}H_{21}N\Theta_4} + H_2\Theta = \underset{\text{Glycocoll}}{\Theta_2H_5N\Theta_2} + \underset{\text{Benzalkohol}}{\Theta_7H_8\Theta} + \underset{\text{Hydrobenzoësäure.}}{\Theta_7H_{10}\Theta_2}$$

Die Hydrobenzoësäure ist eine einbasische Säure, ihre Salze haben eine sehr geringe Beständigkeit; durch einfaches

Umkrystallisiren werden wasserstoffärmere Producte gebildet, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft mit einem Theile des in der Säure enthaltenen Wasserstoffs zu Wasser zusammentritt, und schliefslich erhält man reines benzoësaures Salz. Dieselbe Veränderlichkeit zeigt die Säure im freien Zustande; auch hier genügt mehrmaliges Umkrystallisiren, um sie in Benzoësäure überzuführen.

Läfst man die Hydrobenzylursäure für sich oder in alkalischer Lösung längere Zeit an der Luft stehen, so verändert sie sich und geht unter Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in eine neue Säure von der Formel $\text{Є}_{16}H_{21}N\Theta_5$ über, welcher ich den Namen *Hydroxybenzylursäure* gebe; aber auch diese Säure, deren Salze $\text{Є}_{16}H_{19}Me_2N\Theta_5$ zusammengesetzt sind, ist nicht sehr beständig; bei längerem Verweilen im Vacuo über Schwefelsäure verliert sie ein Molecul Wasser und es entsteht eine andere ebenfalls zweibasische Säure, deren Zusammensetzung die Formel $\text{Є}_{16}H_{19}N\Theta_4$ ausdrückt, und aus dieser wiederum kann bei längerer Berührung mit Wasser die Hydroxybenzylursäure regenerirt werden. Dieser Uebergang scheint kein unmittelbarer zu sein; zwischen der Hydroxybenzylursäure und dem um $H_2\Theta$ ärmeren Producte liegt noch ein intermediäres Glied, welches sich von der Hydroxybenzylursäure durch einen Mindergehalt von HO ($O = 8$) unterscheidet und erst durch nochmaligen Verlust derselben Atomgruppe in $\text{Є}_{16}H_{19}N\Theta_4$ übergeführt wird. Man hat sodann eine Reihe von vier verschiedenen Verbindungen :

$\text{Є}_{16}H_{21}N\Theta_4$	Hydrobenzylursäure
$\text{Є}_{16}H_{21}N\Theta_4 + \Theta = \text{Є}_{16}H_{21}N\Theta_5$	Hydroxybenzylursäure
$2\,\text{Є}_{16}H_{21}N\Theta_5 - H_2\Theta = \text{Є}_{32}H_{40}N_2\Theta_9$	intermediäres Glied
$\text{Є}_{32}H_{40}N_2\Theta_9 - H_2\Theta = 2\,\text{Є}_{16}H_{19}N\Theta_4$	Endproduct.

Kocht man die Hydroxybenzylursäure mit Alkalien, so zersetzt sie sich unter Wasseraufnahme in ähnlicher Weise wie die Hydrobenzylursäure in Glycocoll, Benzylalkohol und

eine neue stickstofffreie Säure, die durch Eintritt einer gleichwerthigen Menge von Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff in 2 Moleculen Hydrobenzoësäure entstanden gedacht werden kann und der ich den Namen *Hydroxybibenzoësäure* gebe. Die Zersetzung erklärt die folgende Gleichung :

$$2\,C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2\,C_2H_5NO_2 + 2\,C_7H_8O + \underset{\text{Hydroxybibenzoësäure.}}{C_{14}H_{18}O_5}$$

Die Hydroxybibenzoësäure ist eben so wie die Hydrobenzoësäure leicht veränderlich, sowohl im freien Zustande, als auch in ihren Salzen, indem sie durch Anlagerung von Sauerstoff, Austritt desselben mit einer zur Bildung von H_2O nöthigen Menge Wasserstoffs nach und nach in Benzoësäure übergeht.

Erinnert man sich nun, dafs die Hydrobenzylursäure beim Erhitzen mit Alkalien unter Zutritt der Luft Hydroxybenzylursäure bildet, und dafs beide Säuren sich durch fernere Einwirkung des Alkali's in eigenthümlicher, durch die oben gegebenen Gleichungen erläuterter Weise zersetzen, so ist es klar, dafs beim Kochen der Hydrobenzylursäure mit Alkalien unter Luftzutritt zwei Reihen von Zersetzungsproducten resultiren müssen, die einen hervorgegangen aus der Zersetzung der unveränderten Säure, die anderen entstanden aus der um 1 Atom Sauerstoff reicheren Säure. Aus beiden Säuren gehen Glycocoll und Benzylalkohol als gemeinschaftliche Zersetzungsproducte, aus der Hydrobenzylursäure aber Hydrobenzoësäure und aus der Hydroxybenzylursäure Hydroxybibenzoësäure hervor. Weil endlich diese stickstofffreien Säuren weiteren Zersetzungen — bis zur Bildung von Benzoësäure — so leicht zugänglich sind, so leuchtet ein, dafs als Resultat der Einwirkung des Alkali's bei Gegenwart von Sauerstoff eine Menge von Verbindungen in der Flüssigkeit sich befinden mufs, von deren Trennung

man bei der leichten Veränderlichkeit derselben von vorneherein abstrahiren darf. Ich werde später ausführlich zu entwickeln haben, auf welche Weise es mir gelungen ist, die Existenz der Producte und die Richtigkeit der angegebenen Gleichungen darzuthun.

In ähnlicher Weise, jedoch viel energischer, wirkt die Salzsäure in höherer Temperatur auf die Hydrobenzylursäure ein; die in dieser Richtung angestellten Versuche haben zu keinem vollständig feststehenden Resultate geführt; welche Säure neben Benzylchlorür und salzsaurem Glycocoll aus der Zersetzung vielleicht hervorgeht, werde ich später, bei der Besprechung der einzelnen Versuche, erörtern.

Aehnliche Verhältnisse finden bei der Zersetzung der Hydrobenzursäure statt; da mir diese Verbindung immer nur in untergeordneten Mengen zur Disposition stand, so habe ich mich vorläufig darauf beschränken müssen, ihre Zersetzung durch Säure zu studiren.

Erhitzt man die Hydrobenzursäure mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt sie in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung $\Theta_{14}H_{18}\Theta_4$ nach der Gleichung:

$$\Theta_{18}H_{24}N_2\Theta_6 + 2\,H_2\Theta = 2\,\Theta_2H_5N\Theta_2 + \Theta_{14}H_{18}\Theta_4.$$

Die Zersetzung ist keine glatte; es treten neben der Säure und dem Glycocoll noch andere stickstoffhaltige harzartige Producte auf, die der Säure hartnäckig anhängen. Behandelt man das von dem Glycocoll befreite Rohproduct mit Alkalien, so gehen Salze von der Zusammensetzung $\Theta_{14}H_{16}Me_2\Theta_4$ in Lösung, während die harzigen stickstoffhaltigen Bestandtheile zurückbleiben. Die Säure sowohl wie die Salze verändern sich wie die anderen früher erwähnten Producte durch Sauerstoff sehr leicht *).

*) Ich habe vorläufig nur die hauptsächlichsten und am Besten characterisirten Producte mit einem Namen belegt, weil ich

Einwirkung des Natriumamalgams auf Hippursäure. Bildung der Hydrobenzursäure und Hydrobenzylursäure.

Wenn man in eine alkalische Lösung von Hippursäure Natriumamalgam einträgt, so scheint Anfangs keine Einwirkung stattzufinden, das Amalgam zerfliefst sehr schnell unter lebhaftem Entweichen des Wasserstoffs. Mit der Zunahme der Alkalinität der Flüssigkeit aber wird die Entwickelung träger und endlich ist kaum noch eine solche wahrzunehmen. Fährt man mit dem Eintragen des Amalgams fort, so scheidet eine mineralische Säure schliefslich nicht mehr krystallinische Hippursäure, sondern ein ölförmiges Product aus der syrupdicken Flüssigkeit ab, welches aus Hydrobenzursäure und Hydrobenzylursäure — unter Umständen, nämlich dann, wenn der Wasserstoff lange genug eingewirkt hat, nur aus der letzteren — besteht.

Das Amalgam wirkt um so besser ein, je concentrirter die Flüssigkeit ist; man löst die Hippursäure *) in so starker Natronlauge auf, dafs die entstehende Masse eben noch flüssig bleibt, und trägt dann erst das Amalgam in Stückchen ein. Erwärmung der Flüssigkeit ist dabei zu vermeiden, weil bei Gegenwart von freiem Alkali in höherer Temperatur die entstehenden Producte zersetzt werden. Das Amalgam darf keinen zu grofsen Gehalt an Natrium besitzen, weil sonst eine grofse Menge Wasserstoff ungenützt verloren geht. Man

---

glaube, dafs eine wirklich rationelle Bezeichnung derselben erst nach einem vielseitigeren Studium ihrer Zersetzungen möglich ist; die dafür gewählten Bezeichnungen für rationelle zu halten, davon bin ich weit entfernt; dieselben sollen nur interimistisch sein und würde ich es gerne sehen, wenn von anderer Seite bessere dafür substituirt würden.

*) Dieselbe war durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, meistens noch durch anhängenden Farbstoff röthlich gefärbt.

prüft von Zeit zu Zeit, wie weit die Zersetzung gediehen ist, indem man eine herausgenommene Probe mit Schwefelsäure übersättigt; der Procefs ist als beendigt anzusehen und kann unterbrochen werden, sobald die mineralische Säure keine krystallisirende Hippursäure, sondern einen ölförmigen nicht erstarrenden Körper abscheidet. Man giefst sodann die dicke, sehr viel freies Alkali enthaltende Flüssigkeit von dem Quecksilber ab und neutralisirt sie — am Besten nach der Verdünnung mit Wasser — unter Vermeidung einer zu starken Erwärmung — *annähernd* mit Schwefelsäure, läfst dann einige Zeit in der Kälte stehen, damit eine möglichst grofse Menge von schwefelsaurem Natrium herauskrystallisire, und versetzt die von diesem Salze befreite Mutterlauge schliefslich mit Schwefelsäure bis zum Ueberschufs; es scheiden sich sodann die ölförmigen Producte vollständig ab und können in einem Scheidetrichter leicht von der darunter stehenden Salzlauge getrennt werden.

Die durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von dem Ueberschusse der Säure und des Glaubersalzes befreiten Producte behandelt man mit *reinem* (alkoholfreiem!) Aether, welcher einen Theil — in der Regel den bedeutenderen — auflöst, einen anderen ungelöst läfst. In der ätherischen Lösung befindet sich die Hydrobenzylursäure, ungelöst bleibt die Hydrobenzursäure. Hat man die letztere durch wiederholtes Behandeln mit kaltem Aether vollständig von Hydrobenzylursäure befreit, so destillirt man den Aether ab, nimmt den bleibenden Rückstand nochmals in dem Lösungsmittel auf und entfärbt wenn nöthig die Lösung mit Thierkohle. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sodann die Hydrobenzylursäure in Form eines schwach gelblich gefärbten Oels zurück.

Das in Aether Unlösliche enthält die rohe Hydrobenzursäure; man behandelt diese wiederholt mit warmem Wasser,

um beigemengte unzersetzte Hippursäure zu entfernen, nimmt das in Wasser Unlösliche in absolutem Alkohol auf und entfärbt durch Thierkohle. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt die Säure in Form einer terpentinähnlichen gelblichen Masse, welche erst *sehr allmälig* — nach Monate langem Aufbewahren — krystallinisch erstarrt.

Die so gereinigte und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Hydrobenzursäure gab bei ihrer Analyse folgende Resultate :

I. 0,1875 Grm. gaben 0,4075 CO_2 und 0,1260 H_2O.

II. 0,1810 Grm. von einer anderen Bereitung gaben 0,3905 CO_2 und 0,1150 H_2O.

0,2060 Grm. gaben 0,0150 N.

III. 0,1775 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,3875 CO_2 und 0,1185 H_2O.

0,2500 Grm. gaben 0,0173 N,

woraus die Formel $C_{18}H_{24}N_2O_6$ hervorgeht :

	Berechnung		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	59,3	59,3	58,8	59,5
H_{24}	24	6,6	7,5	7,2	7,4
N_2	28	7,7	—	7,3	7,0
O_6	96	26,4	—	—	—
	364	100,0.			

Die Säure, welche, wie schon erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustande eine geruchlose zähe amorphe Masse bildet, ist bei höherer Temperatur dünnflüssiger; in kochendem Wasser schmilzt sie zu einem klaren Oele, ohne sich zu lösen, auch in Aether ist sie unlöslich, löst sich aber in jedem Verhältnisse in heifsem absolutem Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ölförmig gefällt.

Sie löst sich in Alkalien (auch kohlensauren) und alkalischen Erden in der Kälte ohne Zersetzung, beim Kochen

mit einem Ueberschufs wird sie hingegen unter Austritt von Glycocoll zersetzt. Die Lösung in Ammoniakflüssigkeit giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, die jedoch beim Kochen unter theilweiser Abscheidung der Säure zersetzt werden.

Bleizucker giebt einen weifsen, beim Kochen in der Flüssigkeit unter Austritt freier Säure zusammenbackenden, theilweise sich lösenden Niederschlag; Eisenchlorid fällt die Lösung braun, Kupfervitriol blauweifs, Kaliumeisencyanür weifs.

Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Erwärmen auf die Hydrobenzursäure heftig ein; beim Verdünnen der entstandenen Lösung mit Wasser tritt ein deutlicher bittermandelartiger Geruch auf.

Nordhäuser Schwefelsäure löst die Säure bei gelindem Erwärmen unter unbedeutender Bräunung; Wasserzusatz scheidet einen harzartigen, in Alkohol löslichen Körper ab.

Die bei der Analyse der Hydrobenzylursäure nach ihrem Trocknen im Vacuo über Schwefelsäure gewonnenen Resultate waren die folgenden :

I. 0,3230 Grm. gaben 0,771 $ΘΘ_2$ und 0,210 $H_2Θ$.
0,310 Grm. gaben 0,01575 N.

II. 0,2560 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,610 $ΘΘ_2$ und 0,1655 $H_2Θ$.
0,2750 Grm. gaben 0,0120 N.

III. 0,3040 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,7330 $ΘΘ_2$ und 0,184 $H_2Θ$.
0,2320 Grm. gaben 0,01125 N.

IV. 0,340 Grm. von einer vierten Bereitung gaben 0,01350 N.

V. 0,1395 Grm. von einer fünften Bereitung gaben 0,060 N.
0,2540 Grm. gaben 0,6130 $ΘΘ_2$ und 0,177 $H_2Θ$.

VI. 0,2480 Grm. einer sechsten Darstellung gaben 0,0495 N,

wonach sich für die Hydrobenzylursäure die Formel $Θ_{16}H_{21}NΘ_4$ berechnet :

	Berechnung		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{16}	192	66,0	65,1	65,0	65,8	—	65,8	—
H_{21}	21	7,2	7,2	7,2	6,7	—	7,7	—
N	14	4,8	5,1	4,4	4,8	4,0	4,3	4,5
O_4	64	22,0	—	—	—	—	—	—
	291	100,0.						

Die Differenz zwischen den durch den Versuch gefundenen und den theoretischen Werthen beruht auf der Veränderlichkeit der Verbindung bei Gegenwart des Sauerstoffs und der Beimengung einer anderen später zu beschreibenden, um ein Atom Sauerstoff reicheren Säure. — Die Verbindung bildet ein sehr allmälig erstarrendes gelbliches Oel, welches in frischem Zustande nach der Abscheidung aus der alkalischen Lösung keinen oder höchstens einen schwachen Geruch, wahrscheinlich von Spuren beigemengten Benzylalkohols herrührend, besitzt; beim längeren Stehen an der Luft nimmt es mit der fortschreitenden Oxydation einen unangenehmen Geruch an, der von der Bildung der erwähnten sauerstoffreicheren Säure herrührt. Es scheint mir, als wenn das allmälige Erstarren der Säure erst die Folge des durch die Oxydation entstehenden Productes ist, weil die Säure um so länger flüssig bleibt, je rascher bei ihrer Reinigung manipulirt wurde; in diesem Falle entstehen sodann ganz allmälig erst in derselben Krystallblättchen, deren Menge bei längerem Stehen sich mehrt, bis sie endlich die ganze Masse durchsetzen.

Die Bildung der Hydrobenzylursäure aus der Hydrobenzursäure durch Eintritt zweier Atome Wasserstoff unter Abspaltung eines Moleculs Glycocoll habe ich bereits oben besprochen; dafs sie nicht *neben* der Hydrobenzursäure, sondern *aus* ihr sich bildet, habe ich durch einen besonderen Versuch constatirt, indem ich durch fernere Behandlung von

Hydrobenzursäure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam die in Aether lösliche Hydrobenzylursäure erhielt. Hatte ich den Wasserstoff lange genug einwirken lassen, so erhielt ich aus der Hippursäure stets nur dieses Endproduct.

Die Hydrobenzylursäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem löst sie sich etwas, indem sie wie die zuerst beschriebene Säure zu einem dünnflüssigen Oele schmilzt; in Aether, sowie in absolutem Alkohol ist sie hingegen leicht löslich und wird aus ihrer Lösung durch Wasserzusatz wieder ölförmig abgeschieden. Auch in Alkalien löst sie sich leicht; die Lösung wird von verschiedenen Metallsalzen gefällt, die entstehenden Niederschläge zersetzen sich jedoch beim Erhitzen. Ueberschüssige Alkalien, sowie concentrirte Salzsäure zersetzen sie in höherer Temperatur vollständig (s. u.).

Concentrirte Salpetersäure wirkt bei gelindem Erwärmen auf sie heftig ein; Wasserzusatz fällt Oeltropfen, die beim Schütteln mit saurem schwefligsaurem Alkali erstarren (Bittermandelöl?).

Dampft man die das schwefelsaure Natron und die freie Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, aus welcher die beiden beschriebenen Säuren abgeschieden sind, ein, so scheiden sich ölförmige, nach und nach krystallinische Producte aus. Auch durch Schütteln mit Aether können sie der Salzlauge entzogen werden; sie sind ferner neben unzersetzter Hippursäure in dem zur Reinigung der Hydrobenzursäure angewandten Waschwasser enthalten; man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus vielem Wasser; die zuerst anschiefsenden Krystalle sind reine Hippursäure, die der Hydrirung sich entzogen hat, dann scheiden sich schon im Aeufseren von dieser verschiedene weiche, krümliche Krystalle aus, deren Wasserstoffgehalt stets höher lag, als der

der Hippursäure. Beispielsweise erhielt ich bei verschiedenen Malen aus im Vacuo getrockneter Substanz :

G	59,5	58,9	59,9	59,4
H	5,8	5,6	5,9	5,6
N	7,8	7,6	7,9	—

in der Hippursäure sind enthalten 60,7 pC. G, 5,0 pC. H, 7,8 pC. N.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt, wobei man bekanntlich den Wasserstoff eher etwas zu niedrig, als zu hoch findet.

Ob diese Producte wirklich wohl characterisirte chemische Verbindungen, oder nur mechanische Gemische von Hippursäure mit geringen Mengen der in Wasser nicht ganz unlöslichen Hydrobenzylursäure sind, wage ich nicht zu entscheiden. Die Producte wurden immer nur in kleinen Mengen erhalten.

Da die Hydrobenzylursäure aus der Hydrobenzursäure durch Abspaltung von Glycocoll sich bildet, so mufs in der Mutterlauge aufser freier Schwefelsäure und Glaubersalz noch diese Verbindung enthalten sein. Man entfernt — zur Darstellung derselben — das Glaubersalz u. s. w. durch Eindampfen und Krystallisiren zu wiederholten Malen, fällt dann aus der bleibenden syrupdicken Mutterlauge durch Zusatz von Barytwasser möglichst genau die Schwefelsäure und aus dem vom schwefelsauren Baryum bleibenden Filtrate nach dem Eindampfen bis zur Extractdicke durch absoluten Alkohol das Glycocoll, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser, Entfärben mit Thierkohle u. s. w. vollends gereinigt werden kann.

Hat man grofse Mengen Hippursäure mit Natriumamalgam behandelt, so lohnt sich die Gewinnung des Glycocolls aus der Mutterlauge reichlich; man kann sodann mit demselben

Erfolge statt des Barythydrats das wohlfeilere Kalkhydrat anwenden. Eine Stickstoffbestimmung bewies die Identität mit Glycocoll.

0,2990 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,0555 = 18,6 pC. N.

Glycocoll enthält 18,7 pC. N.

Zersetzung der Hydrobenzylursäure durch Alkalien.

Löst man die Hydrobenzylursäure in starker Kali- oder Natronlauge auf und kocht die Flüssigkeit in einem an dem unteren Ende eines aufrecht stehenden Kühlers befestigten Gefäfse, so zersetzt sie sich. Schon nach wenigen Minuten bemerkt man das Auftreten eines flüchtigen Productes, welches sich an dem kälteren Theile des Apparates verdichtet; dreht man, nachdem das Kochen einige Zeit fortgesetzt wurde, den Apparat um, destillirt nach dem Verdünnen mit Wasser so lange ab, als das Destillat noch milchig trübe abläuft, so erhält man in diesem ein Oel, welches durch Waschen mit Wasser, Entwässern mit Chlorcalcium, Rectification mit eingesenktem Thermometer u. s. w. leicht gereinigt werden kann, den constanten Siedepunkt 204 bis 205° *) besitzt und aus *Benzylalkohol* besteht; womit auch die Analyse übereinstimmt.

0,1770 Grm. gaben 0,5045 CO_2 und 0,120 H_2O.

	Berechnung		gefunden
C_7	84	77,8	77,7
H_8	8	7,4	7,5
O	16	14,8	—
	108	100,0.	

*) Herrmann (diese Annalen CXXXII, 77) giebt den Siedepunkt des von ihm durch Behandeln von Benzoësäure mit Natriumamalgam dargestellten Benzylalkohols bei 200° an.

In dem Wasser, mit welchem der Benzylalkohol übergegangen ist, sind noch bedeutende Mengen desselben enthalten und können daraus durch wiederholte Destillation nach dem Vermischen mit Kochsalz oder Chlorcalcium gewonnen werden.

Die in der Retorte nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Flüssigkeit wurde nun bei dem Versuche, dessen Verlauf ich beschreibe, mit Salzsäure übersättigt; dieselbe schied anfangs ölförmige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Producte ab, welche auf einem Filter gesammelt, durch Waschen mit Wasser gereinigt und dann in Kalkmilch aufgelöst wurden.

In der von der Abscheidung der krystallinischen Producte durch Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit bleibenden Mutterlauge war neben geringen Mengen von organischen Säuren (siehe unten), Chlorkalium und überschüssiger Salzsäure salzsaures Glycocoll enthalten. Zu der Isolirung desselben wurde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen, vom Ungelöstbleibenden abfiltrirt, das Filtrat abermals zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug mit Ammoniak übersättigt. Es schied sich das Glycocoll in Form eines gelblichen krystallinischen Pulvers ab, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. Es resultirten so dem Glycocoll vollständig gleiche, gut ausgebildete Krystalle von süfsem Geschmacke, deren Analyse mit der Formel $G_2H_5NO_2$ übereinstimmte.

0,1820 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,2185 GO_2 und 0,1170 H_2O = 31,9 pC. G und 7,1 pC. H.

Glycocoll enthält 32,0 pC. G und 6,7 pC. H.

Aus der kochenden, oben erwähnten Lösung der krystallinischen Producte in Kalkmilch wurde der überschüssige

Kalk durch Kohlensäure entfernt; beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich ein in kleinen schneeweifsen Nadeln anschiefsendes Salz aus, welches gesammelt, nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser bei 140° getrocknet und dann analysirt wurde :

I.	0,2190 Grm.	Salz	gaben	0,4660 CO_2	und	0,1180 H_2O.
II.	0,222	„	„	0,4670 „	„	0,121 „
III.	0,1700	„	„	0,0795 SCa_2O_4.		
IV.	0,1420	„	„	0,0660 „		
V.	0,3560	„	„	0,1210 „		

woraus sich die Formel $C_7H_9CaO_2$ ergiebt, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Berechnung			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	84	58,0	58,0	57,9	—	—	—
H_9	9	6,2	6,1	6,1	—	—	—
Ca	20	13,8	—	—	13,8	13,7	13,6
O_2	32	22,0	—	—	—	—	—
	145	100,0.					

Das Salz ist demnach das Salz einer Säure $C_7H_{10}O_2$, Hydrobenzoësäure, welche um 4 Atome Wasserstoff reicher ist, als die Benzoësäure und die von Herrmann (l. c.) durch Behandlung der Benzoësäure mit Natriumamalgam erhalten wurde.

Da nun, wie ich vorhin erörtert habe, bei der Zersetzung der Hydrobenzylursäure aufserdem noch Glycocoll und Benzylalkohol auftritt, so erklärt sich die Entstehung der Hydrobenzoësäure aus der Hydrobenzylursäure durch eine einfache Wasseraufnahme nach der bereits oben angegebenen Gleichung :

$$C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_8O + C_7H_{10}O_2.$$

Diese Zersetzung bietet zugleich einen Stützpunkt für die Richtigkeit der für die Hydrobenzylursäure aufgestellten Formel; ich schwankte lange Zeit, ob nicht vielleicht die

Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{19}NO_4$ ausgedrückt werden müfste, und habe auch in meiner früheren vorläufigen Notiz diese Formel für die Säure gegeben; allein das Auftreten der Hydrobenzoësäure läfst keinen Zweifel, dafs die um 2 Atome H reichere Formel die richtige ist, weil sich dieses sonst durch eine einfache Gleichung nicht erklären liefse.

Ich nahm nun meinen ganzen Vorrath von hydrobenzoësaurem Calcium und krystallisirte denselben nochmals um, um mich nach dieser nochmaligen Reinigung durch Wiederholung der Analyse von der Richtigkeit der Formel zu überzeugen; dabei zeigte es sich aber, dafs das Salz verändert wurde und nun der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}Ca_2O_4 = 2\,C_7H_8CaO_2$ entsprach :

I. 0,2230 Grm. bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,4760 CO_2 und 0,1085 H_2O.

II. 0,1435 Grm. desselben Salzes gaben 0,0680 SCa_2O_4.

III. 0,2150 „ „ „ „ 0,1020 „

	Berechnung		gefunden		
			I.	II.	III.
C_7	84	58,3	58,2	—	—
H_8	8	5,6	5,4	—	—
Ca	20	13,9	—	14,0	14,0
O_2	32	22,2	—	—	—
	144	100,0.			

Bei dem Umkrystallisiren war demnach die Säure $C_7H_{10}O_2$ durch Verlust von H in die Säure $C_{14}H_{18}O_4$ übergeführt worden nach der Gleichung :

$$2\,C_7H_{10}O_2 + O = C_{14}H_{18}O_4 + H_2O.$$

Sowohl das Salz der Säure $C_7H_{10}O_2$ als auch das von $C_{14}H_{18}O_4$ bilden kleine weifse, in Alkohol und in Wasser in der Wärme leicht lösliche Nadeln.

Das Calciumsalz $C_7H_9CaO_2$ verlor in lufttrockenem Zustande bei 140° bei einer Bestimmung 21,7 pC., bei einer

zweiten 22,0 pC. $H_2\Theta$; nach längerem Liegen an der Luft nur noch 16,7 pC. $H_2\Theta$.

Die beiden ersten Bestimmungen stimmen ungefähr zur Formel $\mathrm{C}_7H_9Ca\Theta_2 + 2^1/_2\ H_2\Theta$, welche 23,7 pC., die letzte zur Formel $\mathrm{C}_7H_9Ca\Theta_2 + 1^1/_2\ H_2\Theta$, welche 15,7 pC. $H_2\Theta$ verlangt.

Das Salz $\mathrm{C}_{14}H_{16}Ca_2\Theta_4$ krystallisirte mit 4 Moleculen $H_2\Theta$; denn es verlor in lufttrockenem Zustande bei 140° 20,7 pC. $H_2\Theta$ (4 $H_2\Theta$ entsprechen 20,0 pC.).

Hierauf schied ich aus dem letzten Salze durch Salzsäure in der Kälte die freie Säure ab, reinigte sie durch Abwaschen mit kaltem Wasser uud einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, trocknete sie im Vacuo über Schwefelsäure und analysirte :

I. 0,2045 Grm. gaben 0,5055 $\mathrm{C}\Theta_2$ und 0,1165 $H_2\Theta$.

II. 0,1595 „ „ 0,3975 „ „ 0,0920 „

Die hieraus zu berechnenden Werthe stimmen zu der Formel $\mathrm{C}_7H_8\Theta_2$ *) :

	Berechnung		Gefunden	
			I.	II.
C_7	84	67,8	67,4	68,0
H_8	8	6,4	6,3	6,4
Θ_2	32	25,8	—	—
	124	100,0.		

Es hatte demnach ein weiterer Verlust von Wasserstoff stattgefunden, indem unter dem Einflusse des Sauerstoffs aus der Säure $\mathrm{C}_{14}H_{18}\Theta_4$, 2 $\mathrm{C}_7H_8\Theta_2$ entstanden waren.

*) Ich habe wohl kaum nöthig, hervorzuheben, dafs alle Analysen, weil es sich meist um Constatirung äufserst geringer Differenzen handelte, hier, wie bei den anderen Verbindungen, mit der gröfstmöglichen Sorgfalt angestellt wurden. Wo es möglich war, habe ich die Körper stets mit chromsaurem Blei verbrannt, weil dadurch eine gröfsere Genauigkeit, namentlich im Wasserstoff, erreicht wird.

Die so erhaltene Säure glich im Aeufseren der Benzoësäure, zerflofs in heifsem Wasser vor ihrer Lösung zu einem dünnflüssigen Oele und schied sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten Anfangs wieder ölförmig ab. Sie unterschied sich jedoch von der Benzoësäure durch einen weit niedrigeren Schmelzpunkt und einen eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch, welcher auch den übrigen noch zu beschreibenden Verbindungen zukommt. Dieser Geruch kommt namentlich zur Geltung beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung. Dafs die erhaltene Säure keine reine chemische Verbindung war, geht aus dem Umstande hervor, dafs ihr Schmelzpunkt zwischen sehr weiten Grenzen lag. Sie begann, in einem Haarröhrchen erhitzt, schon unter 90° zu schmelzen, war aber erst bei 105 bis 110° völlig flüssig. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wurde ihr Schmelzpunkt constant und lag nun bei 120 bis 121°. Die Säure hatte ihren eigenthümlichen Geruch vollständig eingebüfst und zeigte alle Eigenschaften der reinen Benzoësäure, womit auch ihre Analyse stimmte, welche 68,8 pC. G und 4,9 pC. H ergab.

(Benzoësäure enthält 68,9 pC. G und 4,9 pC. H.)

Hieraus geht also hervor, dafs die Hydrobenzoësäure schon durch einfaches Umkrystallisiren durch den Einflufs des atmosphärischen Sauerstoffs unter Bildung einer Reihe von wasserstoffärmeren Zwischenproducten allmälig in Benzoësäure übergeführt wird *).

*) Ich mufs hier hervorheben, dafs ich zu der Zeit, wo ich diese Versuche anstellte, noch keine ausführliche Kenntnifs hatte von den Resultaten der oben citirten Herrmann'schen Untersuchung über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzoësäure, und dafs auch auf der letzten Naturforscherversammlung in Giefsen, wo ich der chemischen Section meine bis dahin mit Hippursäure gewonnenen Resultate mittheilte, mir von Seiten des

Hydroxybenzylursäure und Säure $C_{16}H_{19}NO_4$.

Kehren wir nun zu der von dem hydrobenzoësauren Calcium bleibenden Mutterlauge zurück; beim Eindampfen derselben schieden sich zuerst geringe Mengen kleiner nadelförmiger Krystalle aus : *A*; dann resultirte aus der schon ziemlich concentrirten Salzlösung ein in dicken porcellanartigen Rinden und Warzen anschiefsendes Salz *B*, und schliefslich blieb eine dicke Lauge, welche erst allmälig zu einem Brei von Krystallen erstarrte : *C*. Aus den mit *B* und *C* bezeichneten Salzen, die sich schon im Aeufseren von den Salzen der Hydrobenzoësäure und deren Derivaten unterschieden, schied ich nach abermaliger Lösung in Wasser in der Kälte mittelst Salzsäure die darin enthaltenen Säuren ab, reinigte sie durch Waschen mit Wasser, Anfangs, bis zur Entfernung der freien Salzsäure mit kaltem, dann durch heifses. Letzteres nahm aus beiden Säuren kleine Mengen hydrirter Benzoësäuren auf, die sich beim Erkalten des Waschwassers in kleinen weifsen Krystallblättchen abschieden. Die so endlich zurückbleibenden Säuren waren *beide stickstoffhaltig*, besafsen den vorhin erwähnten unangenehmen Geruch in höchstem Grade, waren unlöslich in kaltem Wasser, kaum etwas in heifsem, schmolzen hierin zu einem dünnflüssigen Oele und erstarrten beim Erkalten strahlig-krystallinisch, die aus dem vorletzten, mit *B* bezeichneten Calciumsalze erhaltene Säure jedoch viel leichter, als die aus dem letzten Salze *C*.

Referenten der Herrmann'schen Versuche über die leichte Zersetzbarkeit der in Rede stehenden Säure keine Mittheilung zuging. Durch die nun gedruckte Publication Herrmann's werden meine Beobachtungen vollkommen bestätigt.

Säure aus dem letzten Calciumsalze. Hydroxybenzylursäure $C_{16}H_{21}N\Theta_5$. — Dieselbe gab nach zweitägigem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure folgende analytische Resultate:

0,1770 Grm. gaben 0,4060 $C\Theta_2$ und 0,1090 $H_2\Theta$.

0,1295 Grm. gaben 0,060 N,

woraus sich die Formel $C_{16}H_{21}N\Theta_5$ berechnet, welche Verbindung ich in der Einleitung mit dem Namen Hydroxybenzylursäure bezeichnet habe, weil sie ein Atom Θ mehr enthält, als die Hydrobenzylursäure. Eine Vergleichung der für die Formel $C_{16}H_{21}N\Theta_5$ berechneten Werthe mit den durch den Versuch gefundenen zeigt die Uebereinstimmung beider.

	Berechnung nach $C_{16}H_{21}N\Theta_5$		Gefunden
C_{16}	192	62,5	62,5
H_{21}	21	6,9	7,0
N	14	4,5	4,6
Θ_5	80	26,1	—
	307	100,0.	

Zur Controle dieser Formel wurde die Säure durch Lösen in Kalkwasser in der Kälte, Entfernung des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure u. s. w. wieder in das Calciumsalz übergeführt, Das Salz war zur Analyse bei 140° getrocknet.

0,2915 Grm. gaben 0,601 $C\Theta_2$ und 0,147 $H_2\Theta$.

0,180 Grm. gaben 0,0705 $SCa_2\Theta_4$.

0,2485 Grm. gaben 0,0975 N.

Die Formel des Salzes ist diesen Analysen zufolge $C_{16}H_{19}Ca_2N\Theta_5$.

	Berechnung		Gefunden
C_{16}	192	55,7	56,2
H_{19}	19	5,5	5,6
Ca_2	40	11,6	11,5
N	14	4,1	3,9
Θ_5	80	23,1	—
	345	100,0.	

Die Hydroxybenzylursäure bildet eine wachsweiche krystallinische Masse, die in trockenem Zustande fast geruchlos ist, feucht jedoch, namentlich beim Erwärmen, einen höchst widerlichen Geruch verbreitet. Sie schmilzt zwischen 60 und 70°, ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heifsem, leicht hingegen in Alkohol und Aether; durch Wasser wird sie aus dieser Lösung wieder ölförmig gefällt. Alkalien lösen sie in der Kälte unverändert auf; die Lösung giebt mit Blei-, Silber-, Quecksilbersalzen weifse, mit Eisenoxydlösung einen braunen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure löst sie bei gelindem Erwärmen zu einer gelblichen Flüssigkeit, aus welcher Wasser Oeltropfen von bittermandelartigem Geruch fällt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie gleichfalls bei gelindem Erwärmen, die Lösung besitzt eine *prächtig kirschrothe Farbe*; dieselbe Reaction, aber nicht so rein, giebt Nordhäuser Schwefelsäure. Auch die Salze zeigen beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure die erwähnte Erscheinung; in beiden Fällen verschwindet dieselbe beim Verdünnen mit Wasser.

Das hydroxybenzylursaure Calcium ist in Wasser leicht löslich, schwieriger in Alkohol. Es krystallisirt schwierig in kleinen unansehnlichen Nadeln.

Das lufttrockene Salz gab bei 140° getrocknet, wobei es zusammensinterte, 13,9 pC. $H_2\Theta$ ab, was der Formel $\Theta_{16}H_{19}Ca_2N\Theta_5 + 3\,H_2\Theta$ entspricht (diese verlangt 13,5 pC. $H_2\Theta$).

Im Vacuo über Schwefelsäure verliert es bereits einen Theil seines Krystallwassers, denn solches Salz verlor bei 140° nur noch 12,5 pC., nach noch längerem Verweilen darin nur 10,3 pC. $H_2\Theta$.

Säure aus dem vorletzten Calciumsalze $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$. — Dieselbe gab nach 48stündigem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure bei ihrer Analyse folgende Zahlen :

0,2420 Grm. gaben 0,582 CO_2 und 0,152 H_2O.

0,150 Grm. gaben 0,0675 N.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{16}H_{19}NO_4$.

			Gefunden
C_{16}	192	66,5	65,6
H_{19}	19	6,6	7,0
N	14	4,8	4,5
O_4	64	22,1	—
	289	100,0.	

Zur Controle wurde wie bei der Hydroxybenzylursäure das Calciumsalz dargestellt und nach dem Trocknen im Vacuo, dann bei 140° analysirt.

0,2150 Grm. gaben 0,4535 CO_2 und 0,1015 H_2O.

0,1465 Grm. gaben 0,0660 SCa_2O_4.

Aus den hieraus zu berechnenden Zahlen folgt die Formel $C_{16}H_{17}Ca_2NO_4$.

	Berechnung		Gefunden
C_{16}	192	58,8	57,5
H_{17}	17	5,2	5,2
Ca_2	40	12,2	13,3
N	14	4,3	—
O_4	64	19,6	—
	327	100,0.	

Die Differenz zwischen den gefundenen und theoretischen Werthen erklärt sich durch einen Gehalt der Säure an Hydroxybenzylursäure, in welche die um H_2O ärmere Säure leicht übergeht, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht.

Als die Säure $C_{16}H_{19}NO_4$, deren Analyse soeben mitgetheilt wurde, in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefäfse längere Zeit mit Wasser in Berührung gestanden hatte, dann 36 Stunden im Vacuo getrocknet war, gab ihre Analyse Resultate, welche zu der Formel der Hydroxybenzylursäure führten.

0,2890 Grm. gaben 0,6705 CO_2 und 0,1800 H_2O, entsprechend 62,9 pC. C und 7,0 pC. H.

Die Formel der Hydroxybenzylursäure fordert 62,8 pC. C und 6,8 pC. H.

Als ferner die Hydroxybenzylursäure, deren Analyse oben mitgetheilt ist, längere Zeit — acht Tage — im Vacuo neben Schwefelsäure verweilt hatte, zeigte es sich, dafs sie durch Verlust eines Molecules $H_2\Theta$ in $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ übergegangen war, denn ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten :

0,1690 Grm. gaben 0,4125 $\Theta\Theta_2$ = 66,5 pC. Θ und 0,1105 $H_2\Theta$ = 7,2 pC. H.

0,140 Grm. gaben 0,060 N = 4,3 pC.

Die Formel $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ verlangt 66,5 pC. Θ, 6,6 pC. H und 4,8 pC. N.

Die Eigenschaften der Säure $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ gleichen denen der Hydroxybenzylursäure; sie schmilzt jedoch erst bei 70 bis 75^0. Ihr Calciumsalz ist schwerer löslich, als das der um $H_2\Theta$ reicheren Säure.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs die Säure $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ bei Berührung mit Wasser in Hydroxybenzylursäure $\Theta_{16}H_{21}N\Theta_5$ übergehen und dafs umgekehrt im leeren trockenen Raume aus dieser durch Verlust von $H_2\Theta$ wieder $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ entstehen kann; bei der Leichtigkeit, mit welcher dieses geschieht, könnte es scheinen, dafs das Wasser nicht chemisch gebunden sei; dafs dieses aber der Fall ist, geht aus der Analyse der Salze und aus der Thatsache hervor, dafs man aus den Salzen der Hydroxybenzylursäure durch Erhitzen kein $H_2\Theta$ austreiben kann, so dafs Salze der Säure $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ entstehen.

Mit diesen Thatsachen unvereinbar ist das Factum, dafs aus der Hydroxybenzylursäure, nachdem sie mehrere Wochen mit Wasser in Berührung gestanden hatte, ein Baryumsalz von der Formel $\Theta_{16}H_{17}Ba_2N\Theta_4$ erhalten wurde; es hatte also auch in Berührung mit Wasser (oder vielleicht erst bei der Behandlung mit der Base?) eine Ausscheidung von $H_2\Theta$ stattgefunden.

Das Baryumsalz war aus der Säure durch Auflösen in Barytwasser, Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure u. s. w. dargestellt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, die Lösung krystallisirt erst ganz allmälig in kleinen undeutlichen Krystallmassen. In Alkohol löst es sich schwierig.

Seine Analyse führte zu folgenden Resultaten :

Das Salz war im Vacuo, dann bei 140°, wobei es noch 4,5 pC. $H_2\Theta$ verlor, getrocknet.

0,3230 Grm. gaben 0,5345 $\Theta\Theta_2$ und 0,1245 $H_2\Theta$.

0,1650 Grm. gaben 0,0525 N.

0,960 Grm. gaben 0,520 $SBa_2\Theta_4$.

	Berechnung		Gefunden
C_{16}	192	45,3	45,3
H_{17}	17	4,1	4,1
Ba_2	137	32,3	31,8
N	14	3,3	3,2
O_4	64	15,0	—
	424	100,0.	

Erinnern wir uns nun, dafs die soeben beschriebenen beiden stickstoffhaltigen Säuren aus der Hydrobenzylursäure erhalten waren, so sehen wir, dafs bei dem Versuche, dessen Ergebnisse beschrieben sind, nur ein Theil der Hydrobenzylursäure sich vollständig zersetzt, dafs aber ein anderer wegen Mangels an Alkali sich der Zersetzung entzogen hatte und unter der Einwirkung des Sauerstoffs in Hydroxybenzylursäure übergegangen war. Dieser unvollständigen Zersetzung ist es wohl auch zuzuschreiben, wefshalb eine gewisse Menge der so ungemein leicht veränderlichen Hydrobenzoësäure noch in unzersetztem Zustande erhalten wurde.

Auf das oben erwähnte, mit *A* bezeichnete Calciumsalz werden wir unten zurückkommen.

Zur theilweisen Bestätigung der eben beschriebenen Thatsachen versuchte ich die Hydroxybenzylursäure und deren Derivate auf directerem Wege zu erhalten. Es stand mir

noch eine gröfsere Menge Hydrobenzylursäure zu Gebote, welche durch wochenlanges Stehen an der Luft fast vollständig krystallisirt und dem Anschein nach in die sauerstoffreichere Verbindung übergegangen war. Zu dem Ende löste ich die Säure in der Kälte in Kalkmilch, entfernte den Ueberschufs des Kalkes durch Kohlensäure u. s. w. und dampfte ein; nach Entfernung kleiner Mengen schon bei mäfsiger Concentration der Flüssigkeit sich ausscheidender Salze blieb nach weiterem Eindampfen eine syrupdicke Mutterlauge, welche sehr allmälig sich in einen Krystallbrei verwandelte. Die Krystalle besafsen nach ihrer Reinigung (Waschen mit Wasser u. s. w.) die Zusammensetzung des hydroxybenzylursauren Calciums.

Im Vacuo, dann bei 140° getrocknet :

0,1585 Grm. gaben 0,0585 $SCa_2\Theta_4$ = 11,2 pC. Ca.

0,180 Grm. gaben 0,3665 $\Theta\Theta_2$ und 0,0870 $H_2\Theta$ = 55,5 pC. Θ und 5,3 pC. H.

Die Formel $\Theta_{16}H_{19}Ca_2N\Theta_5$ verlangt 55,7 pC. Θ und 5,5 pC. H und 11,6 pC. Ca.

Durch Auflösen dieses Salzes in Wasser und freiwilliges Verdunsten dieser Lösung erhielt ich kleine concentrisch gruppirte Nadeln, deren Analyse nach dem Trocknen bei 140° zu der Formel $\Theta_{16}H_{17}Ca_2N\Theta_4$ führte, wie folgende Analysen beweisen :

0,2990 Grm. gaben 0,630 $\Theta\Theta_2$ und 0,1425 $H_2\Theta$ = 57,5 pC. Θ und 5,3 pC. H.

0,1510 Grm. gaben 0,0575 $SCa_2\Theta_4$ = 11,2 pC. Ca.

Die Formel $\Theta_{16}H_{17}Ca_2N\Theta_4$ verlangt 58,8 pC. Θ, 5,2 pC. H und 12,2 pC. Ca. Die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werthen ist wieder auf eine Beimengung der um $H_2\Theta$ reicheren Säure zurückzuführen.

Das Salz $\Theta_{16}H_{17}Ca_2N\Theta_4$ ist in Wasser schwieriger löslich als das hydroxybenzylursaure Calcium; in lufttrockenem Zustande enthält es drei Molecule Krystallwasser; denn es

verlor beim Erhitzen auf 140° 14,5 pC. $H_2\Theta$ (die Formel $\Theta_{16}H_{17}Ca_2N\Theta_4 + 3H_2\Theta$ verlangt 14,2 pC. $H_2\Theta$).

Die angeführten Thatsachen beweisen den Uebergang der Hydrobenzylursäure in die Hydroxybenzylursäure unter dem Einflusse des Sauerstoffs, und zeigen aufs neue, wie leicht aus der Hydroxybenzylursäure durch Austritt eines Molecules Wasser die Säure $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ entstehen kann.

Säure $\Theta_{32}H_{40}N_2\Theta_9$. *Intermediäres Product.* — Ich habe schon in der Einleitung darauf aufmerksam gemacht, dafs der eben hervorgehobene Uebergang zwischen der Säure $\Theta_{16}H_{21}N\Theta_5$ und $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ nicht unmittelbar stattzufinden schiene, dafs vielmehr noch ein intermediäres Product existire, welches um ein Minus von HO (O = 8) sich von der Hydroxybenzylursäure unterschiede, und durch nochmaligen Verlust derselben Atomgruppe in $\Theta_{16}H_{19}N\Theta_4$ übergehen könne.

Diese Annahme stützt sich auf folgende Beobachtung :

Als ich eine Lösung der durch Sauerstoff veränderten Hydrobenzylursäure in Kalkmilch, nach Entfernung des überschüssigen Kalkes und der schwer löslichen Salze u. s. w., rasch zur Syrupconsistenz eindampfte, erstarrte dieselbe erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure zu einer anscheinend amorphen Masse, deren Analyse nach dem Trocknen bei 140° zu der Formel $\Theta_{32}H_{37}Ca_3N_2\Theta_9$ führte.

I. 0,2140 Grm. gaben 0,4580 $\Theta\Theta_2$ und 0,1140 $H_2\Theta$.

II. 0,2270 Grm. gaben 0,4850 $\Theta\Theta_2$ und 0,1170 $H_2\Theta$.

III. 0,180 Grm. gaben 0,0675 N.

VI. 0,222 Grm. gaben 0,0735 $SCa_2\Theta_4$.

	Berechnung		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{32}	384	58,8	58,3	58,3	—	—
H_{37}	37	5,7	5,9	5,8	—	—
Ca_3	60	9,2	—	—	9,7	—
N_2	28	4,3	—	—	—	3,8
Θ_9	144	22,0	—	—	—	—
	653	100,0.				

Das im Vacuo getrocknete Salz verlor bei 140° noch 11,2 pC. H_2O, was einem Gehalte an $4^1/_2$ H_2O entspricht (Formel $C_{32}H_{37}Ca_3N_2O_9 + 4^1/_2 H_2O$ verlangt 11,0 pC. H_2O).

Dem entsprechend war auch die aus dem Salze mit Salzsäure abgeschiedene Säure zusammengesetzt. Nach 24 stündigem Stehen im Vacuo gab sie bei der Analyse folgende Resultate :

0,2930 Grm. gaben 0,6060 CO_2 und 0,2095 H_2O.

0,2190 Grm. gaben 0,090 N,

woraus sich die Formel $C_{32}H_{40}N_2O_9 + 4^1/_2 H_2O$ ableiten läfst.

	Berechnung		Gefunden
C_{32}	384	56,7	56,4
H_{49}	49	7,3	7,9
N_2	28	4,1	4,1
$O_{13,5}$	216	31,9	—
	677	100,0.	

Die Säure verlor bei längerem Stehen im Vacuo über Schwefelsäure sehr langsam fernere Mengen H_2O. Nach sechswöchentlichem Verweilen im luftleeren Raum war sie fast vollständig fest geworden und führte ihre Analyse nun zu der Formel $C_{32}H_{40}N_2O_9 + 2 H_2O$.

0,2520 Grm. gaben 0,5640 CO_2 und 0,161 H_2O = 61,0 pC. C und 7,1 pC. H. — Die Formel $C_{32}H_{40}N_2O_9 + 2 H_2O$ verlangt 60,7 pC. C und 7,1 pC. H.

In ihren Eigenschaften gleicht die Säure der Hydroxybenzylursäure und der um H_2O ärmeren. Man könnte auch annehmen, dafs sie ein mechanisches Gemisch der Hydroxybenzylursäure mit $C_{16}H_{19}NO_4$, das Calciumsalz ein Gemisch eines sauren Salzes der einen mit einem neutralen Salze der anderen wäre, z. B.

$$C_{16}H_{19}Ca_2NO_5 + C_{16}H_{18}CaNO_4 = C_{32}H_{37}Ca_3N_2O_9,$$

worauf vielleicht die drei Atome Calcium, die in ihm auffallender Weise enthalten sind, hindeuten dürften. — Beim noch-

maligen Auflösen des Salzes und freiwilliger Verdunstung der Lösung erhielt ich wieder das Salz der Hydroxybenzylursäure.

Im Luftbade bei 140^0 getrocknet gaben :

0,2640 Grm. 0,1015 SCa_2O_4 = 11,3 pC. Ca.

0,1765 Grm. 0,3610 CO_2 und 0,0845 H_2O = 55,8 pC. C und 5,3 pC. H.

Hydroxybenzylursaures Calcium enthält 55,7 pC. C, 5,5 pC. H und 11,6 pC. Ca.

Zersetzung der Hydroxybenzylursäure durch Alkalien.

Es ist bereits in der Einleitung angegeben worden, dafs die Hydroxybenzylursäure in ähnlicher Weise, wie die Hydrobenzylursäure, durch Alkalien bei höherer Temperatur in Glycocoll, Benzylalkohol und eine neue Säure $C_{14}H_{18}O_5$, die Hydroxybibenzoësäure, zersetzt wird. Bei der leichten Veränderlichkeit der Säure ist es unerläfslich, den Sauerstoff bei der Zersetzung möglichst fern zu halten. Diefs erreicht man dadurch, dafs man nach der Zersetzung der Hydroxybenzylursäure die aus der alkalischen Flüssigkeit durch eine mineralische Säure abgeschiedene Hydroxybibenzoësäure so rasch wie möglich in den Aether überführt. Das Specielle des Verfahrens geht aus dem Folgenden hervor.

Eine grofse Menge reinen hydroxybenzylursauren Calciums wurde in kochende concentrirte Kalilauge eingetragen. Die Lauge hatte schon eine Zeit lang gekocht, damit keine Luft mehr in ihr enthalten war. Das Kochen wurde in einem kleinen kupfernen Gefäfse so lebhaft wie möglich eine Stunde fortgesetzt, bis kein Geruch nach Benzylalkohol mehr nachzuweisen war; von Zeit zu Zeit wurde das verdunstete Wasser durch luftfreies, im Kochen begriffenes ersetzt; dann liefs ich die stark alkalische Flüssigkeit in einen Ueberschufs mäfsig concentrirter, vorher auch aufgekochter Salzsäure hineinlaufen,

verschlofs das Gefäfs, in welchem die Säure sich abgeschieden hatte, sogleich, kühlte in Eis ab und sammelte die nun erstarrte Hydroxybibenzoësäure möglichst rasch auf dem Filter und trug sie ohne Verzögerung durch vollständiges Auswaschen u. s. w. in vorher mit Salzsäuregas geschwängerten, bereits im Kochen begriffenen absoluten Alkohol ein. Die Darstellung des Aethers geschah dann auf gewöhnliche Weise, Abscheidung mit Wasser nach zweistündigem Erhitzen, Waschen mit Soda u. s. w.

Nach wiederholter Rectification mit eingesenktem Thermometer erhielt ich aus dem rohen Aether einen bei 205 bis 207° und einen anderen bei 207 bis 210° siedenden Theil. Der letztere war bei weitem der geringere.

Die Analyse des bei 205 bis 207° siedenden Productes führte zu folgenden Zahlen :

0,1460 Grm. gaben 0,3590 $\mathrm{CO_2}$ und 0,1045 $\mathrm{H_2O}$,

woraus sich die Formel $\mathrm{C_{18}H_{26}O_5}$ berechnet :

	Berechnung		Gefunden
$\mathrm{C_{18}}$	216	67,1	67,1
$\mathrm{H_{26}}$	26	8,1	8,0
$\mathrm{O_5}$	80	24,8	—
	322	100,0.	

Das untersuchte Product bestand demnach aus dem reinen Hydroxybibenzoësäurebiäthyläther = $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{14}H_{16}O_3}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$, und ist somit das Auftreten der Säure $\mathrm{C_{14}H_{18}O_5}$ bei der Zersetzung der Hydroxybenzylursäure als bewiesen anzusehen.

Der Aether bildet ein wasserhelles Liquidum, schwerer als Wasser, von *äufserst widerlichem* Geruch, in concentrirtem Zustande an Benzoësäureäthyläther und an frische Fliederblüthen (flores Sambuci) zugleich erinnernd, der aber in ganz verdünntem Zustande geradezu unerträglich wird und von allen beschriebenen Producten den Kleidern am Hart-

näckigsten anhaftet. Der Aether ist in Wasser unlöslich, mischbar in jedem Verhältnisse mit Alkohol und Aether.

Das bei 207 bis 210° siedende Product gab bei seiner Analyse folgende Resultate :

0,1760 Grm. gaben 0,430 $ӨӨ_2$ und 0,121 $H_2Ө$ = 66,6 pC. Ө und 7,7 pC. H.

Diese Werthe stimmen fast mit den bei der Analyse des niedriger siedenden Productes gefundenen überein; zeigen aber, dafs ein Theil der Hydroxybibenzoësäure (wenn auch nur ein sehr geringer) unter dem Einflusse des Sauerstoffs, dessen Einwirkung nie vollständig fern zu halten sein möchte, weiter verändert worden war.

Um auch auf anderem Wege Anhaltspunkte für den Verlauf der Zersetzung der Hydroxybenzylursäure zu erhalten, habe ich noch folgende Versuche angestellt :

Eine Portion hydroxybenzylursauren Calciums schlofs ich Behufs ihrer Zersetzung in ein Rohr mit einem Ueberschusse von Salzsäure ein, erhitzte einige Stunden im Salpeterbade, öffnete dann und kochte die erhaltene Flüssigkeit bis zur Verjagung des Benzylchlorürs bei lebhaftem Feuer; die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Säure krystallisirte ich nach dem Auswaschen mit kaltem, aus kochendem Wasser um (I).

Eine andere Menge hydroxybenzylursauren Calciums trug ich, wie bei der Darstellung des Aethers beschrieben ist, in kochende Kalilauge ein, schied nach vollständiger Zersetzung die stickstofffreie Säure durch Salzsäure ab und reinigte diese nach Entfernung der Mutterlauge durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser (II).

Nach dem Trocknen im Vacuo gaben :

0,1930 Grm. der Säure I 0,4825 $ӨӨ_2$ und 0,1015 $H_2Ө$.

0,1965 Grm. der Säure II 0,4895 $ӨӨ_2$ und 0,1025 $H_2Ө$,

woraus sich die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ ableiten läfst, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt :

	Berechnung		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	168	68,3	68,3	68,0
H_{14}	14	5,7	5,2	5,8
O_4	64	26,0	—	—
	246	100,0.		

Der Schmelzpunkt der Säure I lag zwischen 85 und 100°, der der Säure II zwischen 90 und 108°. Beide glichen im Aeufseren der Benzoësäure, unterschieden sich jedoch von dieser durch den oft erwähnten unangenehmen Geruch.

Der noch übrig bleibende Rest dieser Säuren und ihrer Mutterlaugen wurde nun auf bekannte Weise in das Calciumsalz verwandelt. Es schossen zuerst kleine warzenförmige Krystalle an (III) und bei fernerem Eindampfen der von diesen getrennten Mutterlauge erstarrte diese zu einem Haufwerke von weifsen kleinen Nadeln (IV).

Beide Salze wurden nach dem Trocknen bei 140° analysirt.

0,2435 Grm. des Salzes III gaben 0,5230 CO_2 und 0,1170 H_2O = 58,6 pC. C und 5,3 pC. H.

Diese Werthe liegen zwischen den für die Formel $C_7H_8CaO_2(C_{14}H_{16}Ca_2O_4)$ und $C_7H_7CaO_2$ zu berechnenden Zahlen :

$C_7H_8CaO_2$ erfordert	58,3 pC. C	und 5,6 pC. H.
Gefunden	58,6 pC. C	und 5,3 pC. H.
$C_7H_7CaO_2$ erfordert	58,8 pC. C	und 4,9 pC. H.

Das lufttrockene Salz enthielt 54,2 pC. Krystallwasser, welche bei 140° entwichen.

0,2140 Grm. des Salzes IV gaben 0,4390 CO_2 und 0,1035 H_2O.

0,1610 Grm. des Salzes gaben 0,0715 SCa_2O_4.

Aus diesen Werthen berechnet sich die Formel $C_{14}H_{16}Ca_2O_5$, des Calciumsalzes der Hydroxybibenzoësäure.

	Berechnung		Gefunden
C_{14}	168	55,3	55,6
H_{16}	16	5,3	5,4
Ca_2	40	13,1	13,0
O_5	80	26,3	—
	204	100,0.	

Es wird nun nöthig sein, Einiges über die Art und Weise, wie die Bildung der so eben beschriebenen Producte von Statten gehen kann, zu sagen. Dafs bei der Zersetzung der Hydroxybenzylursäure Hydroxybibenzoësäure entsteht, darüber kann nach den Analysen des Aethers und des Calciumsalzes kein Zweifel obwalten; nur kann man die Bildung auf zweierlei Art interpretiren. Nimmt man an, dafs *zwei Molecule* Hydroxybenzylursäure bei ihrer Zersetzung *ein Molecul* H_2O aufnehmen, so hat man die Gleichung :

$$2\,C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2\,C_2H_5NO_2 + 2\,C_7H_8O + C_{14}H_{18}O_5,$$

welche ich in der Einleitung aufgestellt habe. Diese Zersetzung bietet aber keine Analogie mit der für die Zersetzung der Hydrobenzylursäure in Glycocoll, Benzalkohol und Hydrobenzoësäure gegebenen Gleichung dar, vielmehr müfste nach Analogie die Zersetzung in folgender Weise erfolgen :

$$C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_8O + C_7H_{10}O_3.$$

Da es mir nicht gelungen ist, unter den Zersetzungsproducten eine stickstofffreie Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_3$ nachzuweisen, so ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dafs diese Säure im Momente ihrer Entstehung nach Gleichung :

$$2\,C_7H_{10}O_3 = C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$$

in Hydroxybibenzoësäure übergeht, so dafs dann die erste Gleichung der Ausdruck für die Zersetzung sein würde.

Die Bildung des sub III. angeführten Salzes findet dann, wenn wir ihm die Formel $C_7H_7CaO_2$ geben, durch Abspaltung eines Molecules H_2O statt, während aus der Zu-

sammensetzung der freien Säure $\Theta_{14}H_{14}\Theta_4$ (II u. I) hervorgeht, dafs bei ihrer Bildung aus der Hydroxybenzylursäure der *Sauerstoff* aufserdem thätig gewesen ist.

$$\Theta_{14}H_{18}\Theta_5 - H_2\Theta = \Theta_{14}H_{16}\Theta_4 \text{ (III)}.$$

$$\Theta_{14}H_{18}\Theta_5 + \Theta = \Theta_{14}H_{14}\Theta_4 \text{ (I u. II)} + 2\,H_2\Theta.$$

Dafs bei der Zersetzung der Hydroxybenzylursäure durch Kali oder Salzsäure aufser Hydroxybibenzoësäure noch Glycocoll und Benzylchlorür auftritt, davon habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt, indem ich das Calciumsalz der Hydroxybenzylursäure in einer Retorte mit Kali und Salzsäure zersetzte. In dem Destillate befanden sich Oeltröpfchen, die aus Benzylalkohol (Benzylchlorür) bestanden. Der Alkohol lieferte beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure Benzaldehyd, welches durch seinen Geruch und die Reaction mit saurem schwefligsaurem Alkali leicht zu identificiren war. Analysen von den Producten anzustellen habe ich nicht für nöthig gehalten. Die Mutterlauge, aus welcher die Hydroxybibenzoësäure abgeschieden war, enthielt salzsaures Glycocoll; dieses konnte durch Uebersättigen mit Ammoniak aus der alkoholischen Lösung nach der eventuellen Entfernung des Chlorkaliums abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Wasser in den characteristischen, süfs schmeckenden Krystallen erhalten werden.

Die oben erwähnten, bei der Zersetzung der Hydroxybenzylursäure mit Kalilauge (siehe S. 321) auftretenden, mit *A* bezeichneten Calciumsalze bestanden aus Gemischen von Zersetzungsproducten der Hydrobenzoësäure und der Hydroxybibenzoësäure.

Zersetzung der Hydrobenzylursäure mit Salzsäure.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben zu keinem abgerundeten Resultate geführt, weil sie in einer Zeit unternommen wurden, wo ich von dem Uebergange der

Hydrobenzylursäure in Hydroxybenzylursäure und der leichten Veränderlichkeit der aus deren Zersetzung hervorgegangenen Säuren noch keine Kenntnifs hatte.

Die Salzsäure wirkt auf die Hydrobenzylursäure viel energischer ein, als Alkalien; nach kurzem Kochen ist die Zersetzung beendigt. Destillirt man dann die saure Flüssigkeit, so geht mit den Wasserdämpfen neben Salzsäure ein Oel über, welches durch wiederholte Rectification mit eingesenktem Thermometer u. s. w. auf den constanten Siedepunkt 176 bis 177° gebracht werden kann und aus Benzylchlorür besteht.

0,110 Grm. gaben 0,1440 AgCl = 28,7 pC. Cl.

0,1650 „ „ 0,4025 CO_2 und 0,085 H_2O = 66,5 pC. C und 5,7 pC. H.

Die Formel für das Benzylchlorür C_7H_7Cl verlangt 66,4 pC. C, 5,4 pC. H und 28,1 pC. Cl.

Die Identität dieses Benzylchlorürs mit dem bekannten wurde durch Darstellung des Aethylbenzyläthers und des Tribenzylamins constatirt.

Der Aethylbenzyläther wurde durch Erhitzen des Chlorürs mit weingeistigem Kali, Abscheidung mit Wasser, Rectification u. s. w. dargestellt und hatte den constanten Siedepunkt 184 bis 185°.

0,2042 Grm. gaben 0,5945 CO_2 und 0,1645 H_2O = 79,4 pC. C und 8,9 pC. H.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ verlangt 79,4 pC. C und 8,9 pC. H.

Durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Rohre, Entfernung des Salmiaks und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde aus dem Chlorür das Tribenzylamin = $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N$ dargestellt, welches in allen Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt 91 bis 92° mit dem bekannten übereinstimmte.

Nach der Entfernung des Chlorürs durch Destillation bleibt eine saure Flüssigkeit zurück, im Wesentlichen eine Auflösung von salzsaurem Glycocoll, in welcher eine braune schmierige, unangenehm riechende Masse schwimmt, ein Gemenge der verschiedenen aus der Zersetzung hervorgegangenen stickstofffreien Säuren.

Auf oben bei der Hydroxybenzylursäure beschriebene Weise kann man das salzsaure Glycocoll leicht in farblosen Nadeln aus der Flüssigkeit abscheiden.

0,3580 Grm. gaben 0,2750 AgCl = 19,0 pC. Cl.

2 $C_2H_5NO_2$, HCl enthält 19,0 pC. Cl.

Wenn ich die zahlreichen Analysen der stickstofffreien Säuren, die aus dem oben erwähnten rohen braunen Gemische dargestellt wurden, nachsehe, so bin ich nicht im Stande, einfache Formeln daraus abzuleiten. Fast bei jeder Bereitung wurden Säuren von anderer Zusammensetzung erhalten. Mit den Analysen ist schon aus dem Grunde nicht viel anzufangen, weil dieselben aus Säuren erhalten waren, die jedenfalls als Zersetzungsproducte zweier stickstoffhaltiger Producte, der Hydrobenzylursäure und Hydroxybenzylursäure, angesehen werden müssen, da die Versuche niemals bei Abschlufs des Sauerstoffs angestellt wurden.

Nicht unerwähnt glaube ich jedoch den Umstand lassen zu dürfen, dafs die Zusammensetzung der meisten aus der Zersetzung hervorgegangenen Säuren zwischen den Formeln einer $C_{14}H_{14}O_3$ zusammengesetzten Verbindung und der Benzoësäure schwankte.

	Berechnung nach $C_{14}H_{14}O_3$	Gefunden						Berechnung nach $C_7H_6O_2$
C	73,0	72,6	73,0	73,6	71,1	70,1	68,2	68,9
H	6,1	6,3	6,1	5,7	5,4	5,7	5,4	4,9.

Auch aus den Analysen des aus solchen Säuregemischen dargestellten Aethers lassen sich keine einfachen Formeln ableiten.

Aus der Zusammensetzung der aus den stickstofffreien Säuren dargestellten Calciumsalze ersehe ich, dafs dieselben fast alle als Derivate der Hydroxybibenzoësäure anzusehen sind; unter den zahlreichen Salzen sind sogar drei (von verschiedenen Darstellungen), deren Zusammensetzung genau mit dem hydroxybibenzoësauren Salze übereinstimmt. Ich führe dieselben hier an, weil sie früheren als Ergänzung und Bestätigung dienen können.

Bei 140° getrocknet :

I. 0,1770 Grm. Salz gaben 0,3580 CO_2 und 0,0860 H_2O.
0,1530 „ „ „ 0,0670 SCa_2O_4.

II. 0,2030 „ „ „ 0,4140 CO_2 und 0,1070 H_2O.
0,1680 „ „ „ 0,0770 SCa_2O_4.

III. 0,2020 „ „ „ 0,4080 CO_2 und 0,1040 H_2O,

woraus sich die Formel $C_{14}H_{16}Ca_2O_5$ berechnet, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{14}	55,3	55,1	55,6	55,3
H_{16}	5,3	5,4	5,8	5,3
Ca_2	13,1	12,9	12,6	—
O_5	26,3	—	—	—
	100,0.			

Das hydroxybibenzoësaure Calcium bildet kleine weifse Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol; es verwittert an der Luft rasch; frisch dargestelltes aber nicht mehr feuchtes Salz von verschiedenen Bereitungen zeigte einen Gehalt von 46,9 pC., 45,2 pC., 43,2 pC. H_2O ; nach längerem Liegen an der Luft enthielt es nur noch 19,5 pC., 20,0 pC., 19,4 pC. H_2O, was der Formel $C_{14}H_{16}Ca_2O_5 + 4 H_2O$ entspricht, welche 19,2 pC. H_2O verlangt. Das trockene Salz $C_{14}H_{16}Ca_2O_5$ giebt bei fernerem Erhitzen (über 140°) keine weiteren Mengen Wasser ohne Zersetzung ab.

Da mir noch eine bedeutende Menge von Calciumsalz der beim Kochen mit Salzsäure bei Gegenwart von Sauerstoff aus der Hydrobenzylursäure erhaltenen stickstofffreien Säure zu Gebote stand, welches bereits wiederholt umkrystallisirt war und dem Ansehen nach aus vollständig homogenen dicken weifsen Warzen bestand, so löste ich dasselbe in Wasser auf und liefs es langsam partiell krystallisiren, um aus den aus den einzelnen Producten gewonnenen Zahlen einen Einblick zu bekommen in die Art und Weise, wie dasselbe sich bei fernerem Umkrystallisiren unter dem Einflusse des Sauerstoffs ändert.

Ich erhielt so :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	60,0	58,4	56,9	59,3	57,7
H	5,4	5,0	4,9	3,9	4,3
Ca	13,6	13,4	13,8	13,9	13,7.

I ist die erste Krystallisation, II die zweite u. s. w.

Berechnet man für diese Salze Formeln, so erhält man :

I.		II.		III.		IV.		V.	
C_{14}	60,4	C_{14}	58,7	C_{14}	57,1	C_{14}	59,1	C_{14}	57,5
H_{14}	5,1	H_{14}	4,9	H_{14}	4,8	H_{12}	4,2	H_{12}	4,1
Ca_2	14,4	Ca_2	14,0	Ca_2	13,6	Ca_2	14,1	Ca_2	13,7
$O_{3,5}$	20,1	O_4	22,4	$O_{4,5}$	24,5	O_4	22,6	$O_{4,5}$	24,7.

Verdoppeln wir die einzelnen Formeln, so ergiebt sich zwischen ihnen folgender Zusammenhang :

$$C_{28}H_{28}Ca_4O_7 \;\; (I) + O = C_{28}H_{28}Ca_4O_8$$
$$C_{28}H_{28}Ca_4O_8 \;\; (II) + O = C_{28}H_{28}Ca_4O_9$$
$$C_{28}H_{28}Ca_4O_9 \;\; (III) + O = C_{28}H_{24}Ca_4O_8 + 2\,H_2O$$
$$C_{28}H_{24}Ca_4O_8 \;\; (IV) + O = C_{28}H_{24}Ca_4O_9 \;\; (V).$$

Das letzte Salz könnte sodann durch nochmalige Einwirkung eines Atomes O unter Abgabe von Wasser in benzoësaures übergehen :

$$C_{28}H_{24}Ca_4O_9 + O = 4\,C_7H_5CaO_2 + 2\,H_2O.$$

Die Formeln sollen natürlich nicht wirklich existirende Verbindungen repräsentiren, sondern nur übersichtlich erläutern, wie durch wiederholte Anlagerung von Sauerstoff und Austritt von H_2O allmälig Benzoësäure entstehen kann.

Angenommen, dafs die beim Kochen der Hydrobenzylursäure mit Salzsäure entstehenden Säuren Derivate einer Säure von der Formel $C_{14}H_{14}O_3$ sind und dafs die aus diesen dargestellten Calciumsalze von der Hydroxybibenzoësäure sich ableiteten, so liefse sich die Entstehung der Säuren, *wenn man dieselben als Zersetzungsproducte der Säure* $C_{16}H_{19}NO_4$ *ansehen will*, durch folgende Gleichung erklären :

$$2\,C_{16}H_{19}NO_4 + H_2O = 2\,C_2H_5NO_2 + 2\,C_7H_8O + C_{14}H_{14}O_3.$$

Aus dieser Säure könnte durch Aufnahme von $2\,H_2O$ die Hydrobibenzoësäure entstehen *).

Um den Versuch wenigstens unabhängig zu machen von den Producten der Zersetzung der Hydrobenzylursäure, habe ich den Rest des mir zu Gebote stehenden reinen Calciumsalzes der Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ in einem Rohre bei Abschlufs des Sauerstoffs (wie oben bei der Hydroxybenzylursäure beschrieben ist) mit Salzsäure zersetzt und die aus der Zersetzung hervorgegangene wie oben gereinigte Säure in das Calciumsalz übergeführt. Ich liefs das Salz in zwei Malen auskrystalliren; eine häufigere Fractionirung war der geringen Menge halber nicht möglich.

Die Salze, die in kleinen Nadeln anschossen, wurden zur Analyse bei 140° getrocknet.

Erste Krystalle :

0,2270 Grm. gaben 0,4725 CO_2 und 0,1135 H_2O = 56,8 pC. C und 5,5 pC. H.

---

*) Dafs die Säure $C_{14}H_{14}O_3$ und deren Derivate bei der Ueberführung in Calciumsalze verändert wird, dafür spricht auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes. Die aus dem Salze abgeschiedenen Säuren schmolzen zwischen 80 und 100°, während der Schmelzpunkt der ursprünglichen Säuren stets über 100° lag.

Zweite Krystalle :

0,1940 Grm. gaben 0,4065 CO_2 und 0,090 H_2O = 57,1 pC. C und 5,7 pC. H.

Diese Werthe liegen nahe an der Formel des hydroxybibenzoësauren Calciums (dieses enthält 55,3 pC. C und 5,4 pC. H) und machen es mehr wie wahrscheinlich, dafs die aus der Zersetzung der Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ hervorgehende stickstofffreie Säure bei ihrer Ueberführung in ein Salz Hydroxybibenzoësäure bildet. Immerhin dürften die Verhältnisse schon aus dem Grunde schwierig endgültig zu entscheiden seien, weil die Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ so leicht in Hydroxybenzylursäure übergeht, man also nie genau wissen kann, von welcher von beiden Säuren die Producte deriviren.

Ich betone nochmals besonders, dafs die so eben bezüglich der Entstehung der Säure $C_{14}H_{14}O_3$ und ihres Ueberganges in Hydroxybibenzoësäure entwickelten Ansichten nur Möglichkeiten andeuten sollen; von weiteren zur Fixirung der Verhältnisse nothwendigen Versuchen schreckte mich der unangenehme Geruch zurück. Bei der Leichtigkeit, mit welcher die Hydrobenzylursäure in Hydroxybenzylursäure und diese durch Abgabe von H_2O in $C_{16}H_{19}NO_4$ übergeht, scheint mir a priori die Annahme der Ableitung der stickstofffreien Säuren aus dieser letzteren nichts ungereimtes zu haben.

Zersetzung der Hydrobenzursäure durch Salzsäure.

Dieselben Schwierigkeiten, welche der Fixirung der bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien auf die Hydrobenzylursäure und Hydroxybenzylursäure entstehenden Producte hindernd entgegenstehen, finden sich auch, wo möglich in erhöhtem Grade, bei der Hydrobenzursäure. Das mir zu Gebote stehende Material gestattete nur das Studium der Zersetzung der Säure durch Salzsäure bei höherer Temperatur.

Wenn man Hydrobenzursäure mit einem Ueberschusse von Salzsäure längere Zeit erhitzt, so findet eine Spaltung in Glycocoll und ein dunkelbraunes, unangenehm riechendes Product statt, welches in der sauren Flüssigkeit in Form eines dicken Oeles schwimmt. Flüchtige Producte (Benzylchlorür) treten dabei nicht auf.

Man erhält das Glycocoll auf oben S. 335 angegebene Weise aus der Flüssigkeit.

0,4450 Grm. der salzsauren, bei 120° getrockneten Verbindung gaben 0,3440 AgCl = 18,7 pC. Cl.

$2\ C_2H_5NO_2$, HCl enthält 19,0 pC. Cl.

Das dunkelbraune Oel ist in Wasser unlöslich, löst sich in Aether und Alkohol. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Die Form, in welcher es nach dieser Reinigung erhalten wurde, liefs von vorneherein keine günstigen analytischen Resultate hoffen; abgesehen davon, dafs es sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs leicht verändert, haften ihm kleine Mengen stickstoff- und chlorhaltiger Producte an, die auf die beschriebene Weise nicht von ihm getrennt werden können.

Nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung zerlegt sich die Hydrobenzursäure unter Aufnahme von $2\ H_2O$ in Glycocoll und eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_4$. Dafs die Zersetzung nicht so glatt verläuft, dafür spricht das Auftreten der harzartigen, stickstoffhaltigen Stoffe.

Bei einigen Bestimmungen mit im Vacuo getrockneter Substanz fand ich :

	I.	II.	III.
C	69,5	65,1	68,1
H	7,5	7,0	7,0.

Das sub I angeführte Product enthielt noch 2 pC. N und etwas Salzsäure. Sub II ist dasselbe Product nach längerem Stehen an der Luft, III ist Substanz von einer anderen Be-

reitung, enthielt 1,1 pC. N und war fast vollständig krystallinisch.

Aus diesen Resultaten lassen sich keine Formeln ableiten.

Ich versuchte nun das Product zu ätherificiren und hoffte auf diese Weise zu günstigeren Resultaten zu gelangen. Die Darstellung des Aethers — leider stand mir nur solches Material zu Gebote, welches durch Sauerstoff verändert war — geschah durch Erhitzen mit Salzsäure und absolutem Alkohol, Reinigung desselben u. s. w. nach bekannter Weise.

Durch fractionirte Destillation erhielt ich wenig bei 195 bis 205° siedenden Productes; eine zweite gröfsere Menge bei 205 bis 208° und fast eben so viel bei 208 bis 210°.

Die Analysen der Aether, welche sich durch einen sehr unangenehmen Geruch auszeichneten, führten zu folgenden Zahlen :

I. Siedepunkt 195 bis 205° :
   0,1815 Grm. gaben 0,4460 CO_2 und 0,1190 H_2O = 67,0 pC. C und 7,3 pC. H.

II. Siedepunkt 205 bis 208° :
   0,1765 Grm. gaben 0,4545 CO_2 und 0,1310 H_2O = 70,2 pC. C und 8,2 pC. H.

III. Siedepunkt 208 bis 210° :
   0,1830 Grm. gaben 0,471 CO_2 und 0,1305 H_2O = 70,2 pC. C und 7,9 pC. H.

Die Resultate von II und III stimmen annähernd zu der Formel $C_{18}H_{26}O_4$:

	Berechnung		Gefunden	
			II.	III.
C_{18}	216	70,5	70,2	70,2
H_{26}	26	8,5	8,2	7,9
O_4	64	21,0	—	—
	306	100,0.		

Diesem Aether $C_{14}H_{16}(C_2H_5)_2O_4$ entspricht die Säure $C_{11}H_{18}O_4$, welche bei der Zersetzung der Hydrobenzursäure

nach der oben angegebenen Gleichung erwartet werden durfte.

Bei einer zweiten mit kleineren Mengen vorgenommenen Darstellung des Aethers erhielt ich ein bei 193 bis 195^0 übergehendes Product, dessen Analyse zu folgenden Resultaten führte :

IV. 0,210 Grm. gaben 0,5335 CO_2 und 0,1470 H_2O = 69,3 pC. C und 8,0 pC. H.

V. 0,2190 Grm. gaben 0,5555 CO_2 und 0,1535 H_2O = 69,3 pC. C und 7,8 pC. H.

Aus diesen und den vorhin sub I angeführten Zahlen geht hervor, dafs bereits eine Veränderung der ursprünglichen Säure $C_{14}H_{18}O_4$ unter dem Einflusse des Sauerstoffs stattgefunden hatte. So läfst sich für das sub I angegebene Product die Formel $C_{18}H_{24}O_5$, für das sub IV und V analysirte die Formel $C_{18}H_{25}O_{4,5}$(= $C_{36}H_{50}O_9$) aufstellen, wie folgende Vergleichung anschaulich macht :

Berechnung nach $C_{18}H_{24}O_5$			Gefunden I.
C_{18}	216	67,5	67,0
H_{24}	24	7,5	7,3
O_5	80	25,0	—
	320	100,0.	

Berechnung nach $C_{18}H_{25}O_{4,5}$			Gefunden IV.	V.
C_{18}	216	69,0	69,3	69,3
H_{25}	25	8,0	8,0	7,8
$O_{4,5}$	72	23,0	—	—
	313	100,0.		

Dem Aether $C_{18}H_{24}O_5$ entspricht die Säure $C_{14}H_{16}O_5$, dem Aether $C_{18}H_{25}O_{4,5}$ die Säure $C_{14}H_{17}O_{4,5}$. Man hat sodann zwischen den einzelnen Producten sehr einfache Zusammenhänge :

$C_{14}H_{18}O_4$ Anfangsproduct

$C_{14}H_{18}O_4 + O = C_{14}H_{17}O_{4,5} + HO\ (O = 8)$

$C_{14}H_{17}O_{4,5} + O = C_{14}H_{16}O_5 + HO.$

Dieses sind ähnliche Verhältnisse, wie bei den Salzen S. 339 nachgewiesen wurden; sie beweisen die Existenz der Säure $C_{14}H_{18}O_4$ und ihrer leichten Oxydirbarkeit unter dem Einflusse des Sauerstoffs.

Behandelt man das Rohproduct $C_{14}H_{18}O_4$ mit Barytwasser, so geht der gröfste Theil in Lösung, während die harzigen stickstoffhaltigen Verunreinigungen zurückbleiben. Aus der Lösung können durch Eindampfen, nach Entfernung des überschüssigen Alkali's durch Kohlensäure, die Salze der Säure $C_{14}H_{18}O_4$ und deren Zersetzungsproducte erhalten werden.

Bei 140° getrocknet :

I. 0,2885 Grm. gaben 0,1755 SBa_2O_4.

0,2035 „ „ 0,3235 CO_2 und 0,0730 H_2O.

II. 0,1315 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,080 SBa_2O_4.

III. 0,1565 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,0950 SBa_2O_4.

Diese Analysen stimmen zu der Formel $C_{14}H_{16}Ba_2O_4$:

	Berechnung		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	43,6	43,4	—	—
H_{16}	16	4,2	4,0	—	—
Ba_2	137	35,6	35,8	35,7	35,7
O_4	64	16,6	—	—	—
	385	100,0.			

Diese Salze bestanden aus kleinen weifsen kugeligen Formen, löslich in Wasser und Alkohol, und enthielten nach zwei Bestimmungen 44,1 und 44,6 pC. Krystallwasser, was der Formel $C_{14}H_{16}Ba_2O_4 + 16\ H_2O$, welche 44,3 pC. H_2O erfordert, entspricht.

Andere bei 140° getrocknete bereits veränderte Salze gaben :

C	45,5	42,3
H	3,5	3,6
Ba	37,8	—

Die aus dem reinen Salze der Säure $C_{14}H_{18}O_4$ abgeschiedene Säure glich der Benzoësäure im Aeufseren, schmolz aber viel leichter und besafs den eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

Ich habe mich vorläufig auf die Untersuchung der Zersetzungen beschränken müssen, welche die aus der Hippursäure unter dem Einflusse des nascirenden Wasserstoffs entstehenden Producte bei Einwirkung von Alkalien und Säuren erleiden, weil der auf die Dauer geradezu unerträglich werdende Geruch, welcher den meisten der Producte eigenthümlich ist und den damit Arbeitenden aus jeder Gesellschaft verbannt, mich von ferneren Versuchen abhält. Aus demselben Grunde sistire ich auch die bereits begonnene Untersuchung der Producte des nascirenden Wasserstoffs auf ähnliche Säuren (Benzomilchsäure, Salicylursäure und Benzoglycolsäure).

Ich verdanke die grofsen Mengen von Hippursäure, welche ich zu dieser Arbeit nöthig hatte, der Güte des Herrn Dr. Fürstenberg in Eldena, dem ich für die grofse Bereitwilligkeit, mit welcher er die Darstellung des Rohmaterials übernommen hat, meinen Dank auszusprechen mich für verpflichtet halte.

Greifswald, Ende December 1864.

23) Notiz über den Phosphorsäure-Aethyläther; von *H. Limpricht.*

In absolutem Alkohol wurde Natrium aufgelöst und nach dem Vermischen mit wasserfreiem Aether die nach der Gleichung :

$$3\,C_2H_5NaO + POCl_3 = 3\,NaCl + P(C_2H_5)_3O_4$$

berechnete Menge Phosphoroxychlorid in so kleinen Quantitäten zugesetzt, dafs nur unbedeutende Temperaturerhöhung stattfand. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade vom Aether befreit und der Rückstand im Vacuum destillirt. Es zeigte sich jedoch, dafs der Phosphorsäure-Aethyläther auch bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung zu erleiden siedet, und es daher unnöthig ist, diese Operation im Vacuum auszuführen.

Er ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, besitzt bei + 12° das spec. Gewicht 1,072 und siedet bei 215°. — Von Wasser wird er sehr langsam zersetzt, denn in der wässerigen Lösung bringen Bleizucker- und Silberlösungen kaum eine Trübung hervor und nach 24stündigem Stehen an einem warmen Orte gab Ammoniak und schwefelsaures Magnesium keinen Niederschlag.

0,2075 Grm. mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt lieferten 0,130 pyrophosphorsaures Magnesium.

	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}PO\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3$	Gefunden
P	17,5	17,9.

Der Phosphorsäure-Aethyläther ist schon früher nach anderen Methoden dargestellt.— Clermont*) erhielt ihn aus

*) Diese Annalen XCI, 376.

phosphorsaurem Silber und Jodäthyl und giebt an, dafs er im Vacuum bei 140° siedet. Ich überzeugte mich, dafs der so bereitete Aether unter gewöhnlichem Luftdruck unverändert bei 215° siedet.

Vögeli *) beobachtete das Auftreten des neutralen Aethers beim Erhitzen des biäthylphosphorsauren Blei's auf 190 bis 200° und giebt den Siedepunkt (des nicht ganz reinen Präparats) zu 142°,5 an. — Auf meine Veranlassung wiederholte Herr Rubien den Versuch und gewann eine Flüssigkeit, die gröfstentheils zwischen 212 und 215° überging.

Von derselben lieferten 0,220 Grm. 0,315 Kohlensäure und 0,166 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
G	39,3	39,0
H	8,2	8,3.

Die Biäthylphosphorsäure wurde durch Vermischen des Phosphoroxychlorids mit absolutem Alkohol dargestellt, zur Entfernung der Salzsäure anhaltend Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet und nach dem Verdünnen mit Wasser mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen seideglänzende Krystalle des biäthylphosphorsauren Blei's, doch war die Ausbeute nicht sehr grofs.

Endlich hat Carius **) noch die Bildung einer kleinen Menge Phosphorsäure-Aethyläthers bei Einwirkung des absoluten Alkohols auf Phosphorsäureanhydrid bemerkt und giebt den Siedepunkt 138 bis 143° an. Obgleich ich auf diese Weise den Aether nicht dargestellt habe, so halte ich es doch für wahrscheinlich, dafs sein Siedepunkt ebenfalls bei 215° liegen wird.

---

*) Diese Annalen LXIX, 190.

**) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren. Heidelberg 1861. S. 8.

Ueber das Vorkommen des Cäsiums und Rubidiums in einem plutonischen Silicatgesteine der preufsischen Rheinprovinz;

von Dr. *Hugo Laspeyres* in Heidelberg.

Die beiden in den Jahren 1860 und 1861 entdeckten Alkalimetalle, das Cäsium und Rubidium, sind bis heute, also innerhalb vier Jahren aufgefunden worden in folgenden Stoffen :

I. *Cäsium und Rubidium zusammen :*

1. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Dürkheim in der Rheinpfalz durch Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 ff.) :

a) Die Soole enthält 0,0000209 pC. ClRb oder 0,0000161 pC. RbO und 0,0000165 pC. ClCs oder 0,0000138 pC. CsO.

b) Die Mutterlauge enthält 0,003849 pC. ClRb oder 0,002973 pC. RbO und 0,003030 pC. ClCs oder 0,002535 pC. CsO;

2. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Kissingen durch Herrn Bunsen (l. c.), nur in Spuren;

3. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Theodorshall an der Nahe (Bad Kreuznach) durch Herrn Bunsen (l. c.), in grofsen, aber nicht näher bestimmten Spuren;

4. in der Ungemachquelle von Baden-Baden nach Herrn Bunsen (l. c.), nämlich 0,0013 pC. ClRb oder 0,0010 pC. RbO neben Spuren von CsCl;

5. im Quellwasser des Kochbrunnens in Wiesbaden in Spuren durch Herrn Bunsen (l. c.);

6. in dem neuen Sprudel von Soden in Spuren durch Herrn Bunsen (l. c.);

7. in dem Thermalwasser der Murquelle in Baden-Baden durch Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIX, 1 ff.), nämlich 0,00001 pC. CsCl;

8. in einer Mutterlauge dieser Quelle nach Herrn Bixio (Pogg. Ann. CXIX, 1 ff.):

0,00336 pC. RbCl oder 0,002595 pC. RbO,
0,00229 pC. CsCl oder 0,001917 pC. CsO;

9. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Nauheim in der Wetterau; Herr Böttger giebt an (Journal für pract. Chemie von Werther u. Erdmann 1864, XCI, 126), er erhielte aus einem Centner krystallisirten Mutterlaugensalzes beinahe ein Pfund $CsCl + PtCl_2$ (also 0,498 pC. ClCs oder 0,393 pC. CsO ?), verunreinigt nur durch wenig Rubidiumsalz;

10. in der Salzsoole von Ebensee in Oberösterreich in Spuren durch Herrn J. Redtenbacher (Sitzungsber. der kais. Academie der Wissenschaften XLIV, 1861, S. 152 bis 154);

11. in der Salzsoole von Aussee spurenweis durch Herrn Schrötter (Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissenschaften XLIV, 1861);

12. im Lepidolith von Rozena bei Hradesko in Mähren durch Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 und CXIX, 1), nämlich RbO = 0,24 pC.; CsO = 0,00144 pC.; nach Herrn Schrötter (Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissenschaften Bd. L; Journ. f. pract. Chem. XCIII, 275 ff.) enthält dieses Mineral RbO = 0,536 pC. mit Spuren von CsO;

13. in einem nordamerikanischen Lepidolith von Hebron im Staate Maine durch die Herren Johnson und Allen (Americ. journ. of science and arts, vol. XXXV, Jan. 1863, p. 94 ff.; Journal f. pract. Chemie XCIII, 275 ff.), nämlich 0,409 pC. CsO und 0,210 pC. RbO;

14. im Lithionglimmer von Zinnwald durch Herrn Schrötter (Sitzungsber. d. kaiserl. Acad. d. Wissenschaften XLIV, S. 220 und L; Journ. f. pract. Chem. XCIII, 275 ff.), nämlich 0,83 pC. RbO mit wenig CsO;

15. im Carnallit aus den s. g. Abraumsalzen von Stafsfurth durch Herrn Erdmann (Journal für pract. Chemie LXXXVI, 377, 1862);

II. *Cäsium allein* :

16. im Pollux aus den Drusen im Granite der Insel Elba durch Herrn Pisani (diese Annalen CXXXII, 31, aus Compt. rend. LVIII, 714), nämlich 34,07 pC. CsO.

III. *Rubidium allein* (bei weiteren Forschungen wird sich auch wohl hier das Cäsium finden lassen) :

17. im Mineralwasser von Hall in Oberösterreich in Spuren durch Herrn J. Redtenbacher (Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissenschaften XLIV, 1861, S. 152);

18. in folgenden vegetabilischen Stoffen durch Herrn L. Grandeau (Pogg. Ann. CXVI, 508; Compt. rend. LIV, p. 1057 und LV, p. 430) an Spuren :

a) in den Salzen der Runkelrübe und in deren Mutterlauge zur Gewinnung des Chlorkaliums;

b) im Tabak von Kentucky und Havanna ;

c) im Kaffee;

d) in Weintrauben (roher Weinstein oder dessen Mutterlauge).

Aus diesem Ueberblicke des Vorkommens dieser zwei Metalle ergiebt sich, dafs Rubidium das häufiger und in gröfseren Mengen vorkommende ist, dafs sich beide, mit noch zweifelhafter Ausnahme im Lepidolith und Lithionglimmer, nicht in primären, sondern in s. g. secundären oder derivativen Substanzen der anorganischen und organischen Natur finden, nämlich hauptsächlich in Auslaugungsproducten, in Quell- oder Soolwassern oder deren künstlichen und natürlichen (Abraumsalze von Stafsfurth) Mutterlaugen, in Drusen- oder Gangmineralien (Pollux) oder in Vegetabilien.

Diese derivativen cäsium- und rubidiumhaltigen Stoffe setzen nothwendiger Weise primäre, diese Metalloxyde füh-

rende Körper, nämlich Mineralien oder wahrscheinlicher noch Gesteine voraus, die gezwungenermafsen sehr häufig und verbreitet sein müssen, da schon die bisher bekannten cäsium- und rubidium-führenden Thermalwasser an sehr von einander entlegenen Theilen der Erde und aus mannigfachen Gebirgsformationen und Gesteinen zu Tage treten und auch in solchen ihren Ursprung haben, und da Herr Grandeau in den Rückständen der heterogensten Pflanzen aus den verschiedensten Erdgegenden und Bodenarten das Rubidium gefunden hat.

Obwohl Herr Grandeau nach diesen Entdeckungen diese Alkalimetalle in dem Boden, in welchem jene Pflanzen gedeihen, zu suchen schon vor längerer Zeit gewollt und versprochen hat, ist es bisher, soviel mir bekannt geworden ist, noch nicht gelungen, das Cäsium und Rubidium in Gesteinen oder Bodenarten aufzufinden; ein Zeichen, dafs diese Metalle, da sie qualitativ sehr verbreitet sein müssen, quantitativ zu den seltensten Stoffen unserer Erdrinde gehören.

Bei diesen angedeuteten Verhältnissen und bei dem grofsen Interesse, welches die Naturforscher, besonders Chemiker und Mineralogen, diesen jungen Metallen in den letzten Jahren zugewendet haben, scheint mir eine vorläufige Mittheilung über das Auffinden dieser Metalle in einem plutonischen Gesteine um so mehr gerechtfertigt, als die chemisch-petrographischen Arbeiten, bei denen ich das Cäsium und Rubidium auffand, wegen ihres Umfanges und der Mühsamkeit von chemischen quantitativen Arbeiten noch nicht sobald zum Abschlufs für eine definitive Veröffentlichung zu bringen sein werden.

In der Absicht, eine gröfsere petrographisch-geognostische Arbeit über die Melaphyre und deren Lagerungsverhältnisse zu den Sedimentformationen in der ehemaligen Pfalz oder zwischen der oberen Saar und dem Rheine zu schreiben, bin

ich vorläufig seit dem Herbste speciell damit beschäftigt, hier in Heidelberg im Laboratorium des Herrn Geheimeraths Bunsen diese s. g. Melaphyre (sie dürften sich bei weiteren Arbeiten als Gabbro oder Hyperit herausstellen) chemisch zu untersuchen.

Bei der Analyse des mittelkörnigen Gesteins aus dem schmalen Melaphyrlager, welches der Tunnel der Rhein-Nahe-Eisenbahn kurz vor dem Dorfe Norheim oberhalb Kreuznach am Fufse der Rothenfelsen durchschneidet, fand ich bei Beobachtung des Kaliumplatinchlorid-Niederschlages aus ungefähr 0,5 Grm. angewandten Gesteins im Spectroscope die zwei blauen Cäsiumlinien Cs α und Cs β. Diese Beobachtung war sehr auffallend; in einem sehr kaliarmen Silicatgesteine sah man das Cäsium (von Rubidium war auf diesem Wege nicht die Spur zu entdecken) neben allem Kali in dem Doppelsalze, das hatte man selbst bei cäsiumreichen Mutterlaugen nicht gefunden; man wurde dadurch zu der Meinung gedrängt, dieses Silicatgestein enthielte viel Cäsiumoxyd neben Kali, darauf deutete auch der helle und fein krystallinische Niederschlag des Platindoppelsalzes.

Zur quantitativen Bestimmung des Cäsiumoxydes wurden zuerst 24 Grm. des Gesteins mit kohlensaurem Natron vor dem Gasgebläse aufgeschlossen; diese Methode erwies sich quantitativ als unbrauchbar wegen des Verlustes an Kali, also auch an Cäsiumoxyd, beim Auskrystallisiren des Chlornatriums aus der sauren Lösung, sie bestätigte aber nicht nur das Vorhandensein des Cäsiums, sondern zeigte auch eben so deutlich das Rubidium, beide Alkalien allerdings in sehr viel geringeren Mengen als nach der ersten Auffindung zu hoffen stand. Um aber doch die quantitative Bestimmung dieser Metalloxyde zu versuchen, wurden 21,5 Grm. Gesteinspulver mit Flufssäure aufgeschlossen, auf eine von den bisherigen Methoden modificirte Weise, die ich in einem der nächsten

Hefte des Journals für practische Chemie veröffentlichen werde, die alkalischen Erden abgeschieden und aus dem ganz fein krystallinischen Niederschlage von Kaliumplatinchlorid die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums auf die von Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 ff.) angegebene Weise durch 15 maliges Auskochen mit wenigen Tropfen Wasser möglichst von dem löslicheren Kalisalze befreit. So erhielt ich 0,0200 Grm. der Platinsalze von Kalium, Cäsium und Rubidium, in denen nach der Taxation mittelst des Spectroscopes durch das hierin sehr geübte Auge des Herrn Bunsen sich 10 pC. Cäsium- und beinahe eben so viel Rubidium-Platinchlorid annähernd richtig befinden mochten. Hiernach enthält also der Melaphyr von Norheim etwa

0,000380 pC. Cäsiumoxyd und 0,000298 pC. Rubidiumoxyd,

also 27,15 mal soviel CsO und 18,5 mal soviel RbO als die Soole von Dürkheim, oder 9,9 resp. 6,7 mal weniger als die Mutterlauge dieser Saline.

Das relative Mengenverhältnifs von Cäsium zu Rubidium im Gestein stimmt also ziemlich mit dem in der Soole und Mutterlauge von Dürkheim überein.

Es bleibt nun noch sehr beachtenswerth einmal, dafs in dem Kali-Platinsalze sowohl bei dem mit kohlensaurem Natron, als bei dem mit Flufssäure aufgeschlossenen Gesteine das Cäsium nicht gleich direct nachgewiesen werden konnte, wie in dem Kaliniederschlage der ersten Gesammtanalyse mit 0,5 Grm. Material, sondern erst nach vielfachem Auskochen des Kalisalzes; andermal, dafs beim ersten Auffinden des Cäsiums im Spectroscope nicht zugleich das Rubidium gefunden worden ist. Der erste Punkt giebt Anlafs zu einer mineralogischen Hypothese, die zur Entscheidung zu bringen manches Interesse hat. Wo und in welcher Rolle hat man sich das Cäsium und Rubidium in diesem Eruptivgesteine zu denken? Das Naturgemäfseste wäre als Vertreter des Kali's im feld-

spathigen Gemengtheile (Labrador), und das kann zum Theil auch der Fall sein; zum Theil widerspricht aber diese Annahme dem Umstande, dafs diese Metalloxyde sehr ungleich, sogar in einem und demselben Handstücke, mit dem ich alle obigen Arbeiten gemacht habe, vertheilt sein müssen wegen der verschiedenen Reichhaltigkeit der erhaltenen Platinniederschläge an Cäsium und Rubidium. Diese Erfahrung spricht dafür, dafs die gesuchten Metalloxyde sich entweder ganz oder theilweise in einem an diesen reichen, polluxartigen Minerale befinden, welches sich sehr ungleich durch die Gesteinsmasse vertheilt findet. Diese nicht unwichtige Frage kann nur, und soll, durch physikalische Untersuchungen, verbunden mit chemischen Analysen entschieden werden.

Soweit meine analytischen Arbeiten bisher gediehen sind, besteht der Melaphyr von Norheim aus :

Kieselsäure	49,971
Borsäure	noch nicht bestimmt
Phosphorsäure	noch nicht bestimmt
Titansäure	noch nicht bestimmt
Kohlensäure	Spur
Chlor (Brom, Jod)	noch nicht bestimmt
Schwefel	Spur
Thonerde	17,009
Eisenoxydul	7,533
Eisenoxyd	noch nicht bestimmt
Mangan	Spur
Kupfer	Spur
Kalkerde	6,388
Strontian } Baryt }	0,063
Magnesia	7,745
Kali	0,775322
Cäsiumoxyd	0,000380
Rubidiumoxyd	0,000298
Natron }	5,589
Lithion }	noch nicht bestimmt
Luftfeuchtigkeit	0,625
Wasser	5,081
	100,780.

Mufs ich auch noch die Entscheidung, was dieser s. g. Melaphyr für ein Gestein ist, denn Melaphyr ist nur ein alter Sammelname für einen schwer- oder einstweilen unbestimmbaren Theil der Silicatgesteine mittleren geologischen Alters, meinen ferneren Untersuchungen überlassen, so hat doch auch für den Mineralogen und Petrographen die Auffindung der jungen Alkalien vieles Interesse.

Aufserdem nämlich, dafs dieses Eruptivgestein das erste ist, in welchem Cäsium und Rubidium gefunden und bestimmt worden sind, obwohl es bei 0,776 pC. Kali zu den kaliärmsten aller bekannten Silicate gehört; aufserdem, dafs man wahrscheinlich einen Labrador (mit 0,686 pC. KO) und einen Augit (mit 0,326 pC. KO) gefunden hat mit einem wenn auch nur geringen Gehalte an diesem Alkalipaar, kann es von Interesse sein, zu erfahren :

1. ob wirklich, wie oben angeregt, ein polluxartiges, oder allgemein gesagt ein cäsium- und rubidiumreiches Mineral sich in diesem Gesteine befindet, sei es als wesentlicher oder zufälliger Gemengtheil, sei es ein primäres oder derivatives (zeolithisches) Mineral;

2. ob alle Melaphyre und nur diese des fast 40 Quadratmeilen grofsen Gebietes der alten Pfalz diese Oxyde enthalten, und zwar ob in gröfseren, kleineren oder gleichen Mengen;

3. ob vielleicht die secundären Mineralien auf Gängen, Klüften und Drusen, die im ganzen Gebiete sehr häufig sind, cäsium- und rubidiumhaltig sich erweisen und diese Oxyde angereichert enthalten, wie vermuthlich der secundäre Pollux, ebenfalls ein zeolithisches Mineral, die Spuren von Cäsiumoxyd, die sich in dem Granite befinden mögen, in sich zu 34 pC. concentrirt hat.

Die im vorliegenden Gebiete bekannten Gangmineralien mit erdigen Basen (Schwerspath, Kalkspath, Bitterspath, Eisenspath, Prehnit, Analzim, Harmotom, Chabasit u. s. w.) ent-

halten zwar alle nicht als wesentlichen Bestandtheil Kali, die genannten Zeolithe aber meist unwesentlich bis 2 pC. Kali, so dafs unter Umständen doch Cäsium und Rubidium in ihnen angereichert sein können, da bekanntlich viele Salze dieser Alkalien schwerer löslich als die entsprechenden Kalisalze sind. Und wer bürgt dafür, dafs man in einem so grofsen Melaphyrgebiete alle Zeolithsubstanzen oder secundären Mineralien schon kennt und nicht noch neue, wenn auch nur in geringen Mengen und in der unscheinbaren Gestalt von amorphen und zerfressenen Körnchen und Stückchen, findet, wenn man eine bestimmte, in den Anfängen schon in Händen haltende Spur oder Richtung consequent verfolgt; etwa ein dem Pollux ähnliches, welchen man ja auch so lange mit Quarz verwechselt hat. Nur mufs man sich immer auf ein negatives Resultat vorbereiten, obgleich die oben mitgetheilten chemischen Thatsachen Einen stets zu einem positiven Resultate aufmuntern müssen. Hat man doch in den nassauischen Diabasen Pseudomorphosen einer orthoklasähnlichen Masse mit 16 pC. Kali nach Leonhardit und Laumontit gefunden, warum sollte das nicht auch im Melaphyr der Fall sein können, da sich hier so viele Pseudomorphosen nach Laumontit, aber wie bisher bekannt nur mit der Substanz des Prehnit finden!

4. fragt es sich, ob die unglaublich schnelle Verwitterbarkeit dieses Gesteins (die grofsen Felsblöcke, welche beim Bau der Nahe-Bahn in den Tunneln, auch und gerade in dem Norheimer, und Durchschnitten nur mit Mühe und grofsen Kosten abgesprengt werden konnten, sind jetzt schon nach Verlauf von 6 bis 8 Jahren so verwittert, dafs ein kräftiger Hammerschlag sie zu Grus zermalmt), die mit so vielen anderen eigenthümlichen, von mir bei keinem anderen selbst ähnlichen Gesteine beobachteten Verwitterungserscheinungen verbunden ist, nicht Folge dieses, wenn gleich geringen

Gehaltes an Cäsium und Rubidium sein kann, und ob nicht in Verwitterungsproducten diese Metallsalze reichlicher zu finden sein dürften.

Die das Kali zehrende Vegetation gedeiht sehr üppig auf dem Melaphyr, besonders zeigt eine unserer kalireichsten Pflanzen, der Weinstock, auf dem Melaphyre wegen dessen plötzlicher Verwitterung ein überraschendes Wachsthum in den ersten zehn Jahren nach der Anlage, das hernach aber gerade so plötzlich abnimmt; das hat man auf anderem Boden nicht beobachtet.

Da Cäsium und Rubidium in allen Beziehungen dem Kali nahe verwandt und gegenseitige Vertreter sind, da ferner Herr Grandeau selbst in Rückständen kalireicher Pflanzen das Rubidium nachgewiesen hat, wo dessen Spuren im Ackerboden noch nicht gefunden sind, und da im Melaphyr von Norheim auf 100 Theile Kali 0,04896 Theile Cäsiumoxyd und 0,03840 Theile Rubidiumoxyd enthalten sind, wird die Laubasche, noch mehr die Asche vom Rebholz oder Trestern diese Alkalien in einem ähnlichen Verhältnisse bergen. Das wäre für die Chemie und vielleicht für die Medicin nicht unwichtig, weil man dann mit nicht grofsen Mühen und Kosten Cäsium und Rubidium fast in jedem beliebigen Quantum darstellen kann — die Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt, dafs alle Melaphyre der Pfalz diese Stoffe in sich haben —, denn die herrlichen Buchenwälder der bayerischen Nordpfalz gedeihen beinahe ausschliefslich auf diesem Boden, und sowohl an der Nahe zwischen Norheim und Kirn, als am Glan und an der Alsenz berankt der Rebstock die Melaphyrfelsen und deren Schutthalden.

Diese letztere Frage in den nächsten Wochen entscheiden zu können, verdanke ich der zuvorkommenden Güte des Herrn Engert in Kreuznach, dem gerade auf dem Melaphyre von Norheim die Weinberge gehören, indem mir der-

selbe mitten im Winter das Rebholz eines ganzen kleinen Weinberges mit Riesling sofort zur Disposition stellte, so dafs ich 30 Pfund Rebholz für die beabsichtigten Versuche zu 200 Grm. Asche verbrennen konnte.

Sollte sich kein Melaphyr in der Pfalz finden, der reicher an Cäsium und Rubidium ist, als der untersuchte von Norheim, oder ein Zeolith mit diesen Alkalien in gröfseren Mengen, so dürfte aus diesen Rohstoffen Cäsium und Rubidium in gröfseren Mengen oder gar technisch zu gewinnen sich nicht lohnen, selbst wenn man das gemahlene Gestein mit Kalkhydrat zusammensintern und daraus die Alkalien mit Wasser extrahiren wollte.

Das gröfste Interesse an diesem Vorkommen der Alkalien im Melaphyr von Norheim ist vorläufig der Geognosie zugefallen wegen der Beziehung dieses Gesteins im Speciellen und anderer Melaphyre der Pfalz im Generellen zu den heilkräftigen, weltberühmten Quellen von Münster am Stein (vulgo Kreuznach) in erster und von Dürkheim in zweiter Linie.

Die Sool- und Heilquellen des Bades Kreuznach treten zwischen der Saline Münster am Stein und Kreuznach aus zerklüftetem, rothem quarzführendem Porphyr, den die Nahe auf genannter Länge zwischen steilen hohen Felsen durchschneidet, in der Thalsohle, meist sogar im Flufsbette in grofser Zahl mit 10 bis 25^{0} R. Wärme zu Tage. Dieser Porphyr bildet ein mächtiges, stockartiges Lager in den Schichten des Unterrothliegenden (den oberen flötzarmen Schichten des Steinkohlengebirges von Herrn v. Dechen), aber in der Nähe des Oberrothliegenden. Die Melaphyre der Pfalz bilden ebenfalls in den Schichten des Unterrothliegenden, auf der Grenze dieser mit denen des Oberrothliegenden und sogar, falls man die nicht so sicher zu bestimmende Scheide zwischen beiden genannten Dyasgliedern nach dem Vorgange des Herrn v. Dechen (vergl. dessen

geognostische Karte der Rheinprovinz und Westphalens) festhält, sogar im Oberrothliegenden, obwohl selten, meist concordante Lager, selten discordante oder eigentliche Gänge, von denen ich noch nicht zu entscheiden vermag, ob sie intusiv sind, oder Oberflächenergüsse, für welche letzteren man das mächtigste Melaphyrlager auf der bis jetzt angenommenen Scheide zwischen Oberrothliegendem und Unterrothliegendem zu erklären sich vorläufig gezwungen sieht. Die Melaphyre wären also im letzteren Falle vom Alter des Unterrothliegenden bis zu dem der untersten Schichten des Oberrothliegenden, wobei bemerkt werden mufs, dafs man Melaphyrtuffe, Breccien und Conglomerate wohl und sehr bedeutend im Oberrothliegenden, aber noch nicht mit Bestimmtheit im Unterrothliegenden nachgewiesen hat. Im ersteren Falle wären die Melaphyre jünger als das Unterrothliegende und mit wenigen noch zweifelhaften Ausnahmen älter als das Oberrothliegende. Der Porphyr ist von ziemlich gleichem Alter, aber etwas älter als die Melaphyre, denn man kennt seine Bruchstücke sowohl an manchen Schichten des Unterrothliegenden, als auch in manchen Melaphyren; ich erinnere hier nur an den grofsen Porphyrblock im Melaphyre des oberen Norheimer Tunnels, ohne die anderen Vorkommnisse namentlich zu machen.

Ungefähr eine Viertel-Stunde unterhalb des Norheimer Melaphyrlagers entspringen die Quellen der Saline Münster am Stein und noch eine Viertel-Stunde unterhalb die der Saline Theodorshall aus weitklüftigem Porphyr.

Nicht nur die wunderbare Heilkraft für die mannigfachsten Krankheiten hat den Ruf und Namen dieser Quellen über Europa hinausgetragen, sondern auch in der wissenschaftlichen Welt die höchst eigenthümliche, eben die Heilkraft bedingende, von allen anderen Quellen (mit Ausnahme der von Dürkheim) abweichende chemische Zusammensetzung derselben.

Für spätere Vergleiche sehe ich mich genöthigt, hier die Analysen der gedachten Quellen und deren Mutterlaugen, wie die Salinen sie darstellen, mitzutheilen. Von den Quellen des Nahethales giebt es bisher keine Analyse, die ganz den Ansprüchen unserer Tage genügt, sondern von drei verschiedenen Quellen fünf ältere Analysen von Osann, Prästinari, Düring, Löwig und Mohr (die Soolquellen von Kreuznach und ihre medicinische Anwendung von Dr. L. Trautwein, Kreuznach 1858).

Wegen der individuellen Verschiedenartigkeit der untersuchten Quellen, wegen der abweichenden Ausführungs-, Berechnungs- und Gruppirungsmethoden differiren diese fünf Analysen zwar unter sich, haben aber doch so viele und grofse Aehnlichkeit, dafs ich im Folgenden unter I. eine Durchschnittszusammensetzung der Nahequellen annähernd habe berechnen können, und zwar auf 1000 Theile Thermalwasser. Zur Vergleichung mit diesen Quellen und zu anderen Zwecken setze ich unter II. die neue, von Herrn Bunsen (Pogg. Annal. CXIII, 353 ff.) veranstaltete Analyse der Quelle von Dürkheim ebenfalls auf 1000 Theile berechnet daneben :

	I.	II.
$CaO . 2 CO_2$	0,15763	0,28350
$MgO . 2 CO_2$	0,04751	0,01460
$FeO . 2 CO_2$	0,03143	0,00840
$MnO . 2 CO_2$	Spur	Spur
CaCl	1,27974	3,03100
MgCl	0,28185	0,39870
SrCl	?	0,00810
$SrO . SO_3$	?	0,01950
NaCl	7,79179	12,71000
KCl	0,06445	0,09660
LiCl	0,00440	0,03910
CsCl	?	0,00017
RbCl	?	0,00021
Al_2O_3	0,00181	0,00020
SiO_2	0,00090	0,00040
Seitenbetrag	9,66151	16,61048

	I.		II.
Uebertrag	9,66151		16,61048
CO_2	0,24429		1,64300
N	0,04071		0,00460
HS	?		Spur
PO_5-Salze	Spur		Spur
NH_3-Salze	?		Spur
Organische Substanz	Spur		Spur
NaJ	0,00342		—
CaBr	0,85967	KBr	Spur
MgBr	0,17801		—
MnCl	0,22836		—
	11,21597		18,25808.

Absolut weichen hiernach die Quellen der Nahe sehr von der Dürkheimer ab, weil die ersteren nur 11 Theile Salze und letztere 18 Theile enthalten; relativ stimmen sie, trotz der Unsicherheit der Analyse der ersteren, sehr gut überein, wenn man davon absieht, dafs die Nahequellen so reich an Jod- und Bromsalzen sind, die der Dürkheimer fast ganz fehlen und dafs letztere eine Spur schwefelsauren Strontians enthält.

Uebersichtlicher wird die Analogie der beiden Quellengruppen beim Einsehen in die Zusammensetzung der Mutterlaugen, welche auf den Salinen Theodorshall an der Nahe und Dürkheim gewonnen werden, und welche beide von Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 ff.) analysirt worden sind:

	I.		II.
CaCl	332,39		296,90
MgCl	32,45		41,34
SrCl	2,86		8,00
NaCl	3,44		20,98
KCl	17,12		16,13
KBr	6,89		2,17
KJ	0,08	SrO, SO_3	0,20
LiCl	14,53		11,09
CsCl	grofse Spur		0,03
RbCl	grofse Spur		0,04
	409,76 pro Mille		396,88 pro Mille.

Das eigenthümliche Hervortreten von so individuellen, wenn gleich nur schwachen Soolquellen aus dem Porphyr im Unterrothliegenden hat eben wegen seiner in die Augen springenden Merkwürdigkeiten die verschiedensten Hypothesen über den Ursprung, das Herkommen und den Weg dieser Quellen, die ich hier unberührt lassen will, hervorgerufen. Je auffallender bekanntlich Thatsachen sind, desto zahlreicher und mannigfaltiger pflegen die Erklärungen derselben zu sein.

Fafst man nach den oben mitgetheilten Analysen alle Bestandtheile der Nahequellen ins Auge, besonders aber die, welche denselben den Character verleihen, also neben der Hauptsache, dem Chlornatrium, das Vorherrschen der Kalk- und Magnesiasalze, das Vorhandensein von Strontian neben jeglichem Fehlen von Baryt, das Hervortreten von Kali und Lithion neben dem Auftreten von Rubidium und Cäsium unter den electropositiven Bestandtheilen, das Vorhandensein von Jod- und Bromsalzen neben denen des Chlors, und das gänzliche Fehlen von Schwefelsäure, dem steten Gemengtheile aller Quellen, besonders der Soolquellen, unter den negativen Bestandtheilen, und vergleicht sie mit den Stoffen, welche im Melaphyr von Norheim gefunden worden sind und ohne Zweifel in allen Pfälzer Melaphyren von mir noch aufgewiesen werden, so ist man überrascht, alle Bestandtheile der Quellen im Gesteine wieder zu finden und zwar in Bezug auf die mafsgebenden fünf Alkalien in ungefähr ähnlichem relativem Mengeverhältnisse. Der Chlorgehalt, aber nicht der äufserst geringe, schwerlich qualitativ nachweisbare Jod- und Bromgehalt, ist quantitativ bestimmbar, aber von mir noch nicht bestimmt worden.

Man kann defshalb wohl keinen schöneren, naturgemäfseren und sichereren Schlufs aus den mitgetheilten chemischen Resultaten ziehen als den, dafs man den Ursprung der geheimnifsvollen, technisch und medicinisch wichtigen Sool-

und Heilquellen der unteren Nahe in den Melaphyren zu suchen hat, mag vielleicht auch, was ich aber bezweifele, ein Theil des Chlor- oder Chlornatriumgehaltes anderen Formationen (etwa dem Rothliegenden, Kohlen- oder Uebergangsgebirge) entlehnt sein; die Heilkraft und den Character der Quellen, also das was die Quelle erst zur Heilquelle macht, danken wir dem Melaphyr.

Eine Bestätigung dieses Schlusses finden wir in dem, was jedem Naturforscher am Meisten bei den Nahequellen aufgefallen ist, in dem Fehlen der Schwefelsäure. Gesetzt, Tagewasser bildeten nur aus dem Melaphyr die Quelle, so müfsten sich aus dem Gehalte des Gesteins an Schwefeleisen und Schwefelkupfer schwefelsaure Salze bilden, oder gesetzt, die Tagewasser brächten solche schon aus dem Schwefelkies- und Gyps-haltigen Unterrothliegenden mit in den Melaphyr, so würden die hier gebildeten Quellwasser keine schwefelsauren Salze gelöst weiter führen oder gar zu Tage bringen können, da der Melaphyr Baryt enthält, der sofort aus allen anderen schwefelsauren Salzen unlösliches Barytsalz bilden mufs, welches sich als Schwerspath in der Nachbarschaft abzusetzen gezwungen ist. Dafs der so geschilderte Procefs wirklich stattgefunden hat seit der Existenz dieser Nahequellen, beweisen nicht nur die vielen Schwerspathbildungen in den Klüften, Gängen und Drusen der Melaphyre, oder im Rothliegenden oder im Porphyr, nein, ganz besonders die ungeheuren Schwerspathmassen im s. g. Meeressande von Flonheim, dem untersten Gliede des mitteltertiären Beckens von Alzei, welche Schwerspathmassen sich nicht über die ganze genannte mitteltertiäre Zone erstrecken, sondern nur in der Nähe der Nahequellen im Umkreise von einer halben Meile, nämlich auf dem grofsen Porphyrplateau von Kreuznach, 600 bis 700 Fufs über der jetzigen Mündung der Quellen zu finden sind.

Hierin sehen wir einen unumstöfslichen Beweis, dafs die Nahequellen mit ihrer jetzigen oder dieser sehr ähnlichen Zusammensetzung schon in das Mitteltertiärmeer von Alzei an derselben Stelle getreten sind, sich aber nicht in der Sohle des Nahethales wie jetzt ergossen haben, weil dieses damals noch nicht existirte, sondern 600 bis 700 Fufs senkrecht darüber auf dem Porphyrplateau der Rothenfelsen und der Gans bei Kreuznach.

Die Sool- und Heilquelle, welche bei Dürkheim an der Hardt in der Pfälzer Ebene dem bunten Sandsteine entquillt, hat mit denen der Nahe chemisch und physikalisch so ganz gleiche Eigenschaften, dafs man für die Dürkheimer Quelle denselben Ursprung oder Bildungsherd anzunehmen gezwungen ist, wie für die Nahequellen, also im Melaphyr der Nord-Pfalz. Die einzig bedeutende Abweichung der Quelle von Dürkheim in der chemischen Constitution, das Fehlen der Jodsalze und der ganz untergeordnete Gehalt an Schwefelsäure (0,00195 pC. $SrO . SO_3$) kann dadurch leicht erklärt werden, dafs der Melaphyr, dem diese Quelle entstammt, keine Spur von Jod als Vertreter des Chlors führt und nicht genug Baryt enthält, um alle Schwefelsäure in der Nähe des Herdes in ein unlösliches Salz zu verwandeln, oder letzteres auch dadurch, dafs die nach dem Austritte aus dem Melaphyr noch weit durch andere Sedimentformationen fliefsende Quelle nachträglich schwefelsaure Salze aufzunehmen gezwungen ist, welche in Gegenwart von Chlorstrontium schwefelsauren Strontian geben müssen.

Geognostisch steht der Ableitung der Dürkheimer Quelle aus den Melaphyren der Pfalz nichts hindernd oder auch nur unwahrscheinlich im Wege, denn die nächsten Melaphyrberge der oberen Rheinpfalz, die um den Donnersberg herum, liegen von dem Austritte der Quelle kaum $3^1/_2$ Meilen, ja das vereinzelte Melaphyrvorkommen unter dem bunten Sandsteine

der Hardt im Thale des Hochspeyerbachs dicht oberhalb Neustadt an der Hardt sogar nur 1$^3/_4$ Meilen entfernt, und die Formation des Rothliegenden mit den concordanten Melaphyrlagern fällt südlich vom Donnersberge nach SO. ein unter den bunten Sandstein von Dürkheim, so dafs es sogar mehr als wahrscheinlich ist, dafs bei Dürkheim unter dem Triassandsteine und dem Oberrothliegenden in mehr oder weniger grofser Teufe das Unterrothliegende ebenfalls mit den Melaphyrlagern durch Bohrungen erschlossen werden könnte, wie es unter dem Porphyr von Münster am Stein und Kreuznach zu erwarten ist. Diese geologische Projection findet eine Stütze in den sporadischen Melaphyrvorkommnissen unter dem bunten Sandsteine der Hardt, von denen ich das bei Neustadt eben namentlich angeführt habe.

Ob die Quellwasser, welche ohne Zweifel, wie von so vielen anderen Orten Deutschlands ähnlichen Namens nachgewiesen ist, sowohl dem Dorfe Sulzbach im Nahethale zwischen Kirn und Fischbach an der Nahe-Eisenbahn, als auch den Dörfern Nieder- und Ober-Sulzbach im oberen Lauterthale zwischen Winnweiler und Cusel den Namen gegeben haben, und ob die früher sogar technisch für eine Saline benutzten Soolquellen von Diedelkopf bei Cusel in Rheinbayern eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben, wie die Quellen des unteren Nahethales und Dürkheims, kann wegen Mangels an betreffenden Analysen bis zu solchen nicht entschieden werden. Die Vermuthung und Wahrscheinlichkeit, das ist nicht zu leugnen, redet einer chemischen und physikalischen Aehnlichkeit das Wort.

Da in der Medicin die Alkalisalze die wichtigsten und heilkräftigsten Medicamente sind, so erhebt sich uns von selbst die Frage, ob sich die Cäsium- und Rubidiumsalze nicht eben so kräftig oder wirksamer erweisen, als z. B. die Lithionsalze, deren Heilkraft erst in den letzten Jahren

an's Tageslicht gezogen ist, in dessen Folge die Bäder von Kreuznach und Dürkheim zu noch gröfserem Rufe erstiegen sind, und ob nicht die dem Chlorlithium zugesprochene Wirksamkeit der gedachten Bäder zum Theile dem Chlorcäsium und Chlorrubidium zu überweisen sein dürfte.

Auch diese für Wissenschaft und Praxis wichtige Frage kann erst dann beantwortet werden, wenn man Mittel gefunden hat, Cäsium und Rubidium in jedem beliebigen Quantum zu diesen Versuchen darzustellen. Da nun hierfür in der sorgfältigen Untersuchung der Melaphyre und deren Zersetzungsproducte eine Möglichkeit und Hoffnung gegeben ist, scheint es mir der Mühe lohnend, an die Beantwortung aller oben gedachten chemischen und mineralogischen Fragen zu gehen.

Um diese weitschichtigen Arbeiten mit Ruhe und vielleicht durch diese Mittheilung veranlafst auch mit Hülfe anderer Herren, die sich für diese Untersuchungen interessiren, ausführen zu können, sah ich mich zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlafst.

Heidelberg, im Januar 1865.

Ueber eine neue Verwandlung des Leucins;

von Dr. *August Kohler.*

Die Eigenschaften und Bildungsweisen des Leucins und der demselben homologen Körper führen zu der Constitutionsformel :

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \Theta_6H_{10}\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix},$$

welche mit der Formel der Ammoniumbasen und Aminsäuren eine gewisse Analogie zeigt. Es war daher wahrscheinlich, dafs unter geeigneten Umständen das Leucin die Elemente

des Wassers abgeben wird, ähnlich wie die Aminsäuren sich in Imide verwandeln.

Das Leucin, welches zu den folgenden Versuchen diente, habe ich aus Valeraldehyd-Ammoniak, Blausäure und Salzsäure dargestellt, und erlaube ich mir einige Ergänzungen zu Limpricht's Angaben mitzutheilen.

Limpricht hat offenbar kein krystallisirtes und reines Valeraldehyd-Ammoniak angewendet; denn er giebt an, man solle Valeraldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure so lange kochen, bis die aus der geschmolzenen Ammoniakverbindung bestehende Oelschichte ganz verschwunden sei. Nun entsteht aber bei der Behandlung von reinem Valeraldehyd-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure, wie schon die Versuche von Hermann Strecker*) zeigten, ein krystallinischer Körper $\Theta_{18}H_{33}N_5 + HCl$, der auch in kochender Salzsäure nicht schmilzt und durch lange fortgesetztes Kochen mit Salzsäure allmälig in Leucin und Ammoniak übergeht :

$$\Theta_{18}H_{33}N_5 + 6\,H_2\Theta = 3\,(\Theta_6H_{13}N\Theta_2) + 2\,NH_3.$$

Ich kann diese Angabe nur bestätigen und habe aus der Lösung das Leucin in folgender Weise erhalten. Sie wurde zunächst auf dem Wasserbad zur Entfernung überschüssiger Säure eingedampft und durch Zusatz von Ammoniak das Leucin gefällt, welches abfiltrirt wurde. Die Mutterlauge wurde wieder eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die wieder concentrirte Lösung nochmals mit Ammoniak gefällt. Auf diese Weise wird das Leucin, dessen salzsaures Salz in Wasser äufserst leicht löslich ist, während das Leucin selbst verhältnifsmäfsig wenig sich löst, beinahe vollständig erhalten.

Limpricht hat das Leucin durch Kochen mit Bleioxydhydrat von Salzsäure und Ammoniak befreit, was nicht zweck-

*) Diese Annalen CXXX, 217.

mäfsig ist, da das Leucin eine sehr schwerlösliche Verbindung mit Blei bildet, so dafs es gröfstentheils mit dem basischen Chlorblei ungelöst bleibt.

Aus selbst verdünnten Lösungen läfst sich das Leucin durch Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd fällen; es entsteht hierbei ein krystallinischer, tief blauer Niederschlag von Leucin-Kupfer, der in Wasser fast unlöslich ist.

Behandlung des Leucins mit trockener Salzsäure. — Trockenes Leucin wurde in einem Liebig'schen Trockenapparat in einem Oelbad einer allmälig auf 220 bis 230° steigenden Hitze ausgesetzt, während ein langsamer Strom trockenen Salzsäuregases durchgeleitet wurde. Es schmolz hierbei bei 210° und verwandelte sich allmälig unter Freiwerden von viel Wasser in eine bräunliche krystallinische Masse. Der Gewichtsverlust betrug hierbei in verschiedenen Versuchen bis 20 pC. Der Rückstand löste sich in Wasser nur zum kleineren Theil auf; er wurde von absolutem Alkohol in der Wärme leicht aufgenommen und beim Erkalten schieden sich gelb gefärbte voluminöse Krystalle ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist farblos erhalten wurden.

In reinem Zustand stellt die Substanz weifse feine Nadeln dar, die beim Erwärmen ohne zu schmelzen in baumwollartigen lockeren schneeweifsen Flocken sublimiren. In Wasser, Ammoniak, Kalilauge und verdünnten Säuren ist sie selbst beim Kochen so gut wie unlöslich, dagegen löst sie sich in starker Salpetersäure, und wird durch Abdampfen daraus, wie es scheint, unverändert wieder erhalten. Kochender Alkohol löst sie reichlich.

Die Analyse führte zu der Formel $\Theta_6H_{11}N\Theta$.

Bei der Verbrennung gaben 0,3030 Grm. Substanz 0,7050 Kohlensäure und 0,2675 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	63,7	63,5
H_{11}	11	9,7	9,8
N	14	—	—
O	16	—	—
	113.		

Die Entstehung des Körpers aus Leucin erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$C_6H_{13}NO_2 = C_6H_{11}NO + H_2O.$$

Er ist offenbar identisch mit der zuerst von Bopp *), dann von Hesse und Limpricht **), sowie von Erlenmeyer ***) untersuchten, als *Leucinsäurenitril* bezeichneten Substanz.

Erlenmeyer vermuthet, dafs dieser, das Leucin und Tyrosin begleitende Stoff kein directes Zersetzungsproduct der Eiweifskörper sei, sich vielmehr erst durch wiederholtes Abdampfen und Stehenlassen der leucinhaltigen Flüssigkeit und auch einer weingeistigen Lösung von reinem Leucin aus letzterem bilde.

Da ich oben gezeigt habe, dafs das sogenannte Leucinsäurenitril durch Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur aus Leucin entsteht, so erscheint die Vermuthung von Erlenmeyer nicht ohne Grund. Berücksichtigt man indessen die ziemlich hohe Temperatur (220° C.), bei welcher zuerst Wasser austrat, so ist es zwar denkbar, dafs bei der Behandlung der Eiweifskörper mit concentrirter Schwefelsäure das anfangs auftretende Leucin eine Verwandlung in Leucinsäurenitril erleidet, und dafs dieses daher nur als secundäres Product zu betrachten ist, aber es erscheint unmöglich, dafs es durch blofses Abdampfen einer weingeistigen Lösung von Leucin sich bildet.

---

*) Diese Annalen LXIX, 28.

**) Daselbst CXVI, 201.

***) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1861.

Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dafs es auch durch Erhitzen von Leucinsäure im Ammoniakgas sich bilden wird.

Während andere schwache Basen, wie das *Kreatin* $C_4H_9N_3O_2$, durch Austreten von H_2O in stärkere Basen (wie *Kreatinin* $C_4H_7N_3O$) verwandelt werden, verliert das Leucin durch Austreten von H_2O ganz seine basischen Eigenschaften. Betrachtet man die Constitution der beiden Körper näher, so erklärt sich diefs unschwer. In dem Leucin

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_6H_{10}O \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$$

ist nur ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch die Hälfte des zweiatomigen Radicals $C_6H_{10}O$ ersetzt, während in dem Leucinsäurenitril, dem man die typische Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_{10}O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

geben mufs, zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch das Säureradical $C_6H_{10}O$ ersetzt sind. Aehnlich wie das *Acetamid*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

noch eine schwache Base ist, während das *Diacetamid*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

sich nicht mehr mit Säuren vereinigt, zeigt es sich auch in obigem Fall. Der Name Leucinsäurenitril ist inzwischen schon defshalb weniger passend, weil nur *einatomige* Säuren Nitrile (mit einem Atom Stickstoff) bilden, und ich schlage daher den Namen *Leucinimid* für diesen Körper vor.

Bei der Verwandlung des Leucins in Leucinimid sollte der Gewichtsverlust 14 pC. betragen, während ich stets mehr, bis zu 20 pC., beobachtete. Es mufste daher noch eine weitere Zersetzung stattgefunden haben. In der That fand ich, dafs der wässerige Auszug nach dem Behandeln

mit Salzsäure in der Wärme eine gewisse Menge eines salzsauren Salzes enthielt. Zum Theil war es Salmiak; es enthielt aber auch ein in Alkohol lösliches Salz beigemengt, das ich nach qualitativen Versuchen als salzsaures Amylamin erkannte. Es hatten daher neben der Hauptzersetzung noch weitere in geringerem Grad stattgefunden. Die Entstehung des Amylamins, bei dem Erhitzen von Leucin für sich, ist bekanntlich schon von Schwanert*) beobachtet worden und sie erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$Є_6H_{13}NΘ_2 = Є_5H_{13}N + ЄΘ_2.$$

Ueber Lactimid;

von Dr. *Julius Preu.*

Nach Analogie mit dem Verhalten des Leucins gegen trockene Salzsäure in der Wärme, wobei, wie die Versuche von Kohler ergaben, 1 Molecul Wasser austritt, liefs es sich erwarten, dafs das homologe *Alanin* eine ähnliche Verwandlung erleiden würde. Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Strecker einige Versuche in dieser Hinsicht angestellt, welche folgende Resultate ergaben.

Alanin wurde in einen Liebig'schen Trockenapparat gebracht, darin in einem Oelbade erhitzt, und ein langsamer Strom trockenes Salzsäuregas darüber geleitet und längere Zeit einer Temperatur von 180 bis 200° C. ausgesetzt. Das Alanin vereinigte sich hierbei zunächst mit der Salzsäure, welche Verbindung bei dem Erhitzen schmolz und viel Wasser entwickelte. Sobald kein Wasser in der Vorlage sich mehr condensirte, wurde das Erhitzen unterbrochen. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Trockenapparates

*) Diese Annalen CII, 224.

aus einer braunen amorphen Masse, die von Wasser sowie von Weingeist leicht aufgenommen wurde. Die wässerige, stark braun gefärbte Lösung wurde mit Bleioxydhydrat kochend versetzt, wobei alkalische, ammoniakartig riechende Dämpfe entwichen, und die von dem basischen Chlorblei abfiltrirte Lösung, welche vollkommen entfärbt war, durch Schwefelwasserstoffgas von Blei befreit. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde endlich zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, wobei ein Theil sich löste, während eine gewisse Menge von Alanin ungelöst zurückblieb. Die alkoholische Lösung schied beim Verdunsten farblose Krystalle ab, welche zunächst näher untersucht wurden.

Lactimid. — Es bildet farblose und durchsichtige Krystallnadeln oder Blättchen, die bei 275° C. schmelzen und beim Erkalten wieder entstehen. Beim vorsichtigen Erhitzen in einer Proberöhre läfst es sich unzersetzt sublimiren; rasch erhitzt bräunt es sich, sublimirt zum Theil, hinterläfst aber einen kohligen Rückstand, während zugleich ein Geruch nach Aldehyd und Ammoniak auftritt. In Wasser sowie in Alkohol ist es leicht löslich, die Lösungen schmecken bitter. Es scheint wesentlich indifferenter Natur zu sein; wenigstens ist es mir nicht gelungen, Verbindungen desselben mit Säuren oder mit Basen darzustellen. Es löst beim Kochen mit Silberoxyd dieses nicht auf, und geht auch keine unlösliche Verbindung damit ein. Eben so wenig entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in neutraler Lösung ein Niederschlag, noch auch auf Zusatz von Ammoniak. Mit Zinkchlorid versetzt entsteht kein Niederschlag.

Die Zusammensetzung desselben wurde durch folgende Analysen ermittelt :

I. 0,268 Grm. Substanz gaben 0,189 Wasser und 0,494 Kohlensäure.

II. 0,298 Grm. Substanz gaben 0,198 Wasser und 0,549 Kohlensäure,

woraus sich unter Berücksichtigung der Entstehung aus Alanin unter Austreten von Wasser für diesen Körper die Formel

$$C_6H_5NO_2 = C_6H_7NO_4 - 2\,HO$$

ableitet, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_6	36	50,7	50,2	50,3
H_5	5	7,0	7,1	7,3
N	14	19,7	—	—
O_2	16	22,5	—	—
	71	100,0.		

Es läfst sich typisch geschrieben durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

ausdrücken, also als Ammoniak betrachten, worin 2 H durch das zweiatomige Radical $C_6H_4O_2$ vertreten sind. — Ich habe von verhältnifsmäfsig grofsen Mengen angewandten Alanins bei dieser Operation immer kleine Mengen von Lactimid erhalten, und es lag defshalb die Vermuthung nahe, dafs neben dem Austritt von Wasser noch eine andere Zersetzung stattfinden könnte. Da bei dem Kochen mit Bleioxydhydrat zur Abscheidung der Salzsäure sich ein ammoniakartiger Geruch bemerkbar machte, der an Aethylamin erinnerte; da es ferner durch die Versuche von Limpricht *) bekannt ist, dafs das Alanin bei der trockenen Destillation in Aethylamin und Kohlensäure zerfällt, so war es wahrscheinlich, dafs auch bei der Behandlung des Alanins mit Salzsäure ein Theil desselben eine ähnliche Zersetzung erleiden konnte, welche durch die Gleichung :

$$\underbrace{C_6H_7NO_4}_{\text{Alanin}} = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin}} + 2\,CO_2$$

sich ausdrücken läfst.

*) Diese Annalen CI, 295.

Zur Nachweisung des Aethylamins wurden die beim Kochen der wässerigen Lösung mit Bleioxydhydrat entweichenden Dämpfe in Wasser geleitet und darin verdichtet. Ich habe diese Lösung mit Salzsäure neutralisirt, und erhielt beim Verdampfen weifse zerfliefsliche Blättchen, welche in Alkohol leicht löslich waren, und auf Zusatz von Zweifach-Chlorplatin zur wässerigen Lösung ein orangegelbes Doppelsalz lieferten. Die Platinbestimmung, welche ich mit demselben anstellte, ergab ein mit der Formel des Platindoppelsalzes des chlorwasserstoffsauren Aethylamins übereinstimmendes Resultat, indem ich aus 0,766 Grm. angewandter Substanz 0,305 Grm. metallisches Platin erhielt und in Procenten ausgedrückt 39,5 pC. Diefs stimmt zur Zusammensetzung des Aethylamin-Platinchlorids $C_4H_7N . HCl + PtCl_2$, welche 39,3 pC. Platin verlangt.

Ein weiterer Versuch, den Austritt von Wasser aus dem Alanin auf dieselbe Weise zu bewerkstelligen, wie es beim Kreatin geschieht, welches durch einfaches Verdampfen mit Schwefelsäure und Entfernen der letzteren mit kohlensaurem Baryt Wasser verliert und in Kreatinin übergeht, ergab ein negatives Resultat, indem sich das Alanin durch diese Behandlung nicht veränderte.

Notiz über eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naphtalin;

von *C. A. Martius* und *P. Griefs.*

Die Thatsache, dafs die Chloroxynaphtalinsäure Laurent's dieselbe Zusammensetzung hat wie das hypothetische Einfach-Chloralizarin, und ferner der Umstand, dafs Chloroxynaphtalinsäure und Alizarin beim Erhitzen mit Salpetersäure dieselben Zersetzungsproducte, nämlich Phtalsäure und

Oxalsäure liefern, führten Wolff und Strecker (diese Annalen LXXV, 14) zu der Annahme, dafs zwischen beiden Körpern eine engere verwandtschaftliche Beziehung bestehen müsse, und liefsen zu gleicher Zeit den Gedanken an die Möglichkeit der künstlichen Bildung des Alizarins aus Naphtalin vermittelst der Chloroxynaphtalinsäure berechtigt erscheinen :

$$\underbrace{C_{10}H_5ClO_3 + H_2}_{\text{Chloroxynaphtalinsäure}} = \underbrace{C_{10}H_6O_3}_{\text{Alizarin.}} + HCl.$$

Obwohl die Versuche, welche Wolff und Strecker anstellten, um die Alizarinbildung im Sinne der eben gegebenen Gleichung zu bewirken, nicht zu dem gewünschten Resultate führten, so glaubten sie doch das Fehlschlagen derselben eher gewissen Zufälligkeiten zuschreiben zu müssen, als dem Nichtvorhandensein des von ihnen vermutheten theoretischen Zusammenhanges. Wir hoffen durch die im Nachstehenden kurz mitzutheilenden Beobachtungen, bei welchen wir allerdings in erster Reihe practische und nicht rein wissenschaftliche Zwecke im Auge hatten, den Beweis zu liefern, dafs die Voraussetzungen von Wolff und Strecker nicht gerechtfertigt waren. Es ist uns nämlich gelungen aus dem Naphtalin zwar eine Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins darzustellen, allein dieselbe ist nur isomer, nicht identisch mit diesem Farbstoff und zeigt ähnlich der Chloroxynaphtalinsäure einen wohl ausgeprägten Säurecharacter.

Wir erhalten diese neue Verbindung als Endproduct einer Reihe von Umsetzungen des Binitronaphtylalkohols $C_{10}H_6(NO_2)_2O$, einer Verbindung, welche der eine von uns in der jüngsten Zeit in die Technik einzuführen Gelegenheit hatte, und welche wir alsbald bei einer anderen Gelegenheit ausführlich beschreiben werden.

Wird Binitronaphtylalkohol mit Zinn und Salzsäure redu-

cirt, so entsteht als unmittelbares Product der Reaction eine in schönen Prismen krystallisirende Zinndoppelverbindung von der Zusammensetzung : $C_{10}H_6(NH_2)_2O$, HCl, Sn_2Cl_2. Die in dieser Verbindung anzunehmende Base $C_{10}H_6(NH_2)_2O$ ist sehr veränderlicher Natur, wefshalb es uns bis jetzt nicht gelungen ist, dieselbe in freiem Zustand darzustellen. Zersetzt man diese Zinnverbindung in wässeriger Auflösung mit Schwefelwasserstoff und übersättigt man die erhaltene, vom Schwefelzinn befreite salzsaure Auflösung der Base bei Luftabschlufs mit Kalilauge, so entsteht kein Niederschlag; sobald man jedoch der Luft ungehindert Zutritt gestattet, wird Sauerstoff absorbirt und es beginnt die Ausscheidung einer gelben krystallinischen Substanz, die wir nach der Formel $C_{10}H_8N_2O$ zusammengesetzt betrachten. Diese Substanz besitzt ebenfalls einen basischen Character. Mit Säuren bildet sie sehr beständige, durch Farbenpracht und Krystallisationsfähigkeit gleich ausgezeichnete Salze. In einem merkwürdigen Contrast zur Stabilität dieser Salze steht das Verhalten der Base gegen neutrale Lösungsmittel. Allerdings läfst sich dieselbe aus kaltem Alkohol, ohne dabei Veränderung zu erleiden, umkrystallisiren; sowie man sie aber mit Alkohol oder Wasser zum Kochen erhitzt, tritt Spaltung derselben nach folgender Gleichung ein :

$$C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO_2 + NH_3.$$

Der neue Körper $C_{10}H_7NO_2$ krystallisirt in schönen gelbrothen Nadeln. Er ist indifferenter Natur, da er weder von Salzsäure noch von Kalilauge in der Kälte eine Veränderung erleidet. Kochende Salzsäure bewirkt sofortige Umsetzung, wobei nach der Gleichung :

$$C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3$$

endlich die Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins erhalten wird. Sie krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, welche sich sehr schwer in Wasser, leichter in

Alkohol, sehr leicht in Aether lösen. Wie Alizarin ist dieselbe beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbar und aufserdem wird sie wie dieses beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. In Ammoniak ist sie mit gelbrother Farbe löslich; durch Chlorbaryum entsteht in dieser Lösung keine Fällung, wodurch sie sich sofort vom Alizarin auf's Bestimmteste unterscheidet. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird von der neuen Verbindung nicht gefärbt, Wolle und Seide dagegen gelb. Mit Basen bildet sie wie die Chloroxynaphtalinsäure eine Reihe zum Theil schön krystallisirter Salze.

Vergleicht man die Zusammensetzung der im Obigen erwähnten Naphtalinderivate mit entsprechenden Verbindungen aus der Propylgruppe, so ergeben sich folgende parallele Reihen :

$C_{10}H_8$ Naphtalin	C_6H_8 Propylwasserstoff
$C_{10}H_8O$ Naphtylalkohol	C_3H_8O Propylalkohol
$C_{10}H_{10}N_2O$ Base der Zinnverbindung	$C_3H_{10}N_2O$ unbekannt
$C_{10}H_8N_2O$ Zweite Base	$C_3H_8N_2O$ unbekannt
$C_{10}H_7NO_2$ Gelbrothe Nadeln	$C_3H_7NO_2$ Lactamid
$C_{10}H_6O_2$ unbekannt	$C_3H_6O_2$ Propionsäure
$C_{10}H_6O_3$ Mit Alizarin isomere Säure	$C_3H_6O_3$ Milchsäure.

Wir wollen am Schlusse dieser Notiz noch bemerken, dafs wir ähnliche Reactionen wie die eben beschriebenen in

der Phenylsäuregruppe beobachtet haben. Wir beabsichtigen diese weiter zu untersuchen und werden die sich dabei ergebenden Resultate seiner Zeit mittheilen.

Kurze Mittheilung der Darstellung eines Fleischextractes auf Grundlage des kalten Fleischaufgusses nach Liebig vom Jahr 1854;

von Dr. med. *W. Horn* in Bremen.

Nachdem Herr Prof. v. Liebig im Januarhefte d. J. unter Erinnerung an seine (vielfachen) früheren Arbeiten über das Fleisch und durch Anführung neuer Thatsachen das Interesse für diesen Gegenstand neu belebt hat, erfreue ich mich seiner Zustimmung, so bald nach ihm eine Besprechung über Fleischpräparate fortzusetzen, zu der ich schon gleich nach einem über ein Fleischextract von mir auf der letzten (39.) Naturforscherversammlung gehaltenen Vortrage bereit war.

Es ist nämlich gewifs gerade in den Annalen, in denen sich die wichtigsten Vorarbeiten (siehe die Jahrgänge von 1847 bis 1854) niedergelegt finden, der richtige Platz, die zunächst einem grofsen, aus fast allen Berufsclassen zusammengesetzten Congresse vorgelegte Erfindung im Weiteren vor Fachmännern zu begründen, um so mehr, als mifsgünstige Deutelungen meiner Absichten nicht ausgeblieben sind, der beste Schutz aber gegen Verwechselung mit Charlatanerie (siehe die Wiener medic. Wochenschrift) oder gewinnsüchtigen Nebenabsichten (siehe Köln. Zeitung, Sept. 1864) in der wissenschaftlichen Darlegung der Sache beruht.

Im Gegensatz zu allen bis jetzt bekannten Fleischpräparaten stellte ich mir im Herbst 1860 die Aufgabe, ein Extract darzustellen, das den *Nahrungswerth* der *eiweifs*haltigen

„Liebig'schen Bouillon“ (von 1854), also deren *wichtigste* Eigenthümlichkeit, ohne den grofsen Wassergehalt besäfse, auch dadurch sich leichter aufbewahren und angenehmer einnehmen liefse, ohne dafs das Eiweifs durch Hitze coagulirt und dadurch schwerer verdaulich werden dürfte.

Das scheinbar Einfachste, Abdampfen bei 30° R., erwies sich als zu langwierig. Herr Apotheker Friedrich Toel, der sich auf das Bereitwilligste für meine Absichten bemühte, versuchte sodann eine vorherige Ausscheidung (und Entfernung) des Eiweifses durch Zutröpfeln von Alkohol, Abdampfung der Flüssigkeit für sich mit nachträglichem Zusatze des (in Wasser ja wieder löslichen Alkohol-) Eiweifses; allein auch diefs gaben wir auf, als ich nun durch weitere Beschäftigung mit den Eiweifskörpern auf einen Satz der zoochemischen Analyse verfiel, der, den Harnanalytikern längst bekannt, hier eine von seinem Erfinder vermuthlich ungeahnte Anwendung finden konnte. Es handelt sich um das von Prof. Panum in Kopenhagen sogenannte Acid-Albumen.

Unter den Bedingungen, nach welchen das Eiweifs beim Kochen *nicht* gefunden wird, fand ich bemerkt, aufser grofser Verdünnung, schwach alkalischer Reaction, auch Ueberschufs von Essigsäure, bei dem *durch Zusatz neutraler Alkalisalze* die Ausscheidung sogar in der Kälte, doch in leicht löslicher Form, eintritt. Da ferner bekannt war, dafs solche Salze auch einer schwächeren Mineralsäure, z. B. der Phosphorsäure gegenüber dieselben Dienste thun, während schon Pyro- und Metaphosphorsäure und Salzsäure für sich allein, im Ueberschufs, die Ausfällung bewirken, so hatte ich einen neuen Vorschlag zur Abdampfung gefunden, und bedurfte es nur des durch den Techniker vorzunehmenden Versuches, ob eine mittelstarke Mineralsäure, wie die Salzsäure, in *gewisser Verdünnung*, noch bei der *constanten Gröfse der Fleischsalze* vollständig der Essigsäure gliche. So bewährte es sich.

Es kommt hierbei ferner die Temperatur in Betracht. Je *höher* sie ist, desto weniger Salz schon bewirkt eine frühzeitige Ausfällung des Eiweifses, und eben so darf im Verhältnifs zum Salzgehalt die Säuremenge nicht über ein gewisses Mafs hinaus genommen werden.

Die erste Aenderung defshalb, schon an der dem neuen Extracte zu Grunde liegenden „Liebig'schen Bouillon von 1854", mufste ich also im *vorläufigen Weglassen alles Kochsalzes* vorschreiben, theils um *höhere Temperatur* anwenden zu können, theils um weniger leicht *zu viel Säure* zugesetzt zu haben, oder nun vielmehr, um bei dem ziemlich constanten Salzgehalt der Fleischflüssigkeit überhaupt eine stärkere Säure, wie die von Herrn Toel gewählte Salzsäure, und diese dann in sehr geringer, kaum zu schmeckender Quantität, zusetzen zu dürfen.

Die zweite neue (technisch die einzig schwierige) Vorschrift war das Titriren der Fleischflüssigkeit, das Herr Toel bei jeder neuen Darstellung zweckmäfsiger Weise von Neuem und dadurch zum grofsen Vortheile auch für seine Detailkenntnifs vornahm. Er, als erster Darsteller, gebrauchte und gebraucht, je nach der Güte des Fleisches, im Durchschnitt 12 Tropfen Acid. mur. der Pharmac. Hannov. für die mit möglichst wenig Wasser (zweimal) angesetzte und ausgeprefste, somit vollständig ausgewaschene Fleischmasse je eines Pfundes, auf circa 1½ Pfund (24 Unzen) Flüssigkeit, also auf 1 Unze circa ½ Tropfen. Eine Probe dieser Mischung mufs beim Aufkochen im Reagensgläschen *keine* Trübung mehr zeigen. Jene 12 Tropfen mit den 8 der Liebig'schen Bouillon geben also 20 auf 1 Pfund Fleisch.

Von nun an war die Eindampfung unter selbstverständlichen Cautelen Sache des Technikers; sie kann viele Modificationen erleiden. Daher wird Herr Toel, der sich nun innerhalb von fast fünf Jahren mit der Darstellung im Kleinen

und dann im Grofsen beschäftigt hat, sich wohl viele kaum von mir aufzählbare Fertigkeiten angeeignet haben, während auch ich dagegen noch sehr wohl weifs, dafs sich Manches, z. B. an den Apparaten, verbessern läfst. Herr Toel nimmt, wie ich selbst erst kürzlich erfahren, das Dampfbad von vornherein immer zu 60° R., statt wie ich wünschen mufs von 80° R. ab, fallend. Um locale frühzeitige Gerinnungen des Eiweifses zu verhindern, wird fortwährend gerührt, am Besten mit einem Rührapparat, der jeden Punkt der Porcellanschüssel bestreicht; etwaige Krusten *dürfen nicht abgekratzt und mit fortgeschwemmt werden* (sie lösen sich in kochendem salzsaurem Wasser sofort auf) und aus oben angeführtem Grunde erscheint es mir wünschenswerth, die Temperatur auf möglichst nahe 30° R. allmälig sinken zu lassen, um nach Wasserverlust *durch das Ueberwiegen von Salz und Säure bei möglichst niederer* Temperatur die Ausfällung des *nun leicht löslichen* Eiweifses zu bewirken. So werden circa 1½ Unzen Extract gewonnen. Um es noch wohlschmeckender zu erhalten, mehr, als um noch viel zu gewinnen, empfiehlt es sich, den Fleischrest auszukochen, für sich einzudampfen und diese ½ Drachme Decoct-Extract hinzuzusetzen, obgleich Herr Toel bei der Massenbereitung davon Abstand nehmen zu müssen geglaubt hat.

Zuletzt werden 1½ Drachmen Kochsalz zugerieben, wodurch wieder die Consistenz abnimmt, weil das Salz theils aus dem Extract sogar noch, theils aus der Luft Wasser anzieht; um dennoch eine Norm zu haben, wird für den Apothekengebrauch sogleich noch so viel Wasser zugerieben, dafs volle 2 Unzen aus einem Pfund reinen Fleisches erhalten werden.

Das fertige Extract, das den ganzen Nahrungswerth des Fleisches repräsentirt, sieht nun gleichmäfsig braun (chocoladefarben) aus, ist an Consistenz ausgeflossenem Honig

gleich, leicht tropfend, ohne Klümpchen, von Geruch und Geschmack dem gebratenen Fleische ähnelnd. Im Sandbade getrocknet fanden sich 48 pC. fester Bestandtheile, so dafs man ohne Kochsalz- und Wasserzusatz und bei stärkerer Abdampfung sogar bis zur Pulverform (für Pillen u. s. w.) eine enorme Concentration erreichen kann. Die Haltbarkeit habe ich einmal durch einen Zufall im Keller sieben Monate lang bewährt gefunden; in der Apotheke ist sie, wegen raschen Verbrauchs, wohl vier bis fünf Monate nur beobachtet. Bedingung ist nicht die Beschaffenheit des Ortes (Grad der Feuchtigkeit, der Wärme), sondern das Abhalten des Luftzutrittes. Gläser, aus denen man häufig etwas herausnehmen will, kann man, wenn nur *inzwischen wieder gut verschlossen*, bei *geebnetem* Inhalte unter einer sich im Stehen bildenden *ganz kleinen Salzwasserschicht*, Wochen lang zur Benutzung im warmen Zimmer bei sich haben. Dagegen mufs ja stets das Eiweifs, da es in keiner geniefsbaren Weise gegen Fäulnifs hier, wie sonst etwa beim Räuchern, präparirt werden kann, an der Luft austrocknend sich verändern, deren Abschlufs aber ja leicht zu erreichen ist.

Ueber die Leichtverdaulichkeit und den Nahrungswerth darf ich wohl für die Kenner des kalten Liebig'schen Fleischaufgusses, der selber auch ferner immer seine Anwendung bei Kranken finden wird, keine Bemerkung hinzusetzen, als etwa die, dafs diefs Extract, weil ja statt Fleisch dienend, *nicht im Haushalte*, wie das neulich beschriebene (eiweifslose) zur Suppe, angewandt zu werden sich eignet. Der *Gesunde* wird Fleisch, Eier u. s. w. vorziehen. Im Uebrigen mufs es bei der Getheiltheit der Ansichten über die Ernährung weiteren Abhandlungen überlassen werden, als Ergänzung besonders der Liebig'schen Arbeiten über das Vorhandensein und die Darstellung der Fleischbestandtheile die physiologische und gar therapeutische Bedeutung derselben darzulegen, die frü-

here, im Volke noch häufige Ueberschätzung der Nahrhaftigkeit einer gewöhnlichen Fleischbrühe und die moderne Befehdung des „plastischen" Eiweifses näher in's Auge zu fassen. Dagegen gehört es noch in den Bereich dieser Arbeit, über das bei allen Fleischauszügen unbeachtet gelassene Muskelfibrin oder Syntonin zu sprechen.

Nach Liebig's Angaben (von 1850) wurde nämlich auch von Herrn Toel das Syntonin aus dem Fleischrückstande in Wasser mit $^1/_{10}$ pC. Salzsäure gelöst. So, flüssig, verdarb es bald; eingedampft bildete es harte, weifsgraue Klümpchen von fadem, mehligem (mulstrigem) Geschmack. Als Zusatz schien es mir nicht geeignet. Es mufs auch erst der Nahrungswerth, den ich höchstens für dem Leime ähnlich annehmen kann, an Versuchsthieren unter Entziehung aller eiweifshaltigen Kost geprüft werden.

Dagegen fand Herr Toel bei einem Versuche, gleich anfangs dem einen Pfund Fleisch viel mehr als die acht Tropfen Salzsäure zuzusetzen, dafs bei einer werthloseren Sorte sich ein Ueberschufs zur sofortigen Auflösung des Syntonins, also eine Gallertmasse, ergab. Wir glauben hiernach einen anfänglichen Zusatz von zwölf Tropfen als Mafsstab für die Güte des Fleisches ansetzen zu müssen; denn ohnediefs ist die Ausbeute verschieden. Im salzsauren Wasser aber haben wir hiermit ein Mittel, den Werth des Fleisches in einer Hinsicht einer Prüfung zu unterwerfen.

Berichtigungen zu Bd. CXXXIV.

Seite 41, Zeile 13 v. u. ist zu setzen Oleophosphorsäure *statt* Chlorphosphorsäure.

Seite 122, Zeile 9 v. u. ist zu setzen 100 Grm. Kino gaben 12 Grm. Phloroglucin *statt* 100 Grm. Kino gaben 92 Grm. Phloroglucin.

Ausgegeben den 3. Juni 1865.

Druck von W. Keller in Giefsen.

